

Forschungszentrum Jülich



Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 7:  
Angewandte Physikalische Chemie

***Topographische und spektroskopische  
Untersuchungen von Adsorbatstrukturen  
ausgewählter organischer Substanzen  
an hydrophilen Oberflächen***

*Thomas Copitzky*

JÜL-3639





***Topographische und spektroskopische  
Untersuchungen von Adsorbatstrukturen  
ausgewählter organischer Substanzen  
an hydrophilen Oberflächen***

*Thomas Copitzky*

**Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3639**

**ISSN 0944-2952**

**Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 7:**

**Angewandte Physikalische Chemie Jül-3639**

**D 61 (Diss. Universität Düsseldorf)**

**Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek**

**D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland**

**☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)**



## **Topographische und spektroskopische Untersuchungen von Adsorbatstrukturen ausgewählter organischer Substanzen an hydrophilen Oberflächen**

von Thomas Copitzky

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Möglichkeiten und Grenzen zu untersuchen, mit Rastersondenmikroskopen Adsorptionsphänomene auf Modell- und natürlichen Mineraloberflächen „visuell“ abzubilden. Dazu wurden grundlegende Messungen mit den Methoden der Rastertunnel- (STM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) an Graphit, Montmorillonit und verschiedenen  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen durchgeführt. Die verwendeten Sorptive waren Silane und Tenside. Die Ergebnisse wurden zusätzlich mit der spektroskopischen Methode der oberflächenverstärkten Ramanstreuung (SERS) überprüft.

Die Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop haben ergeben, daß es möglich ist, elektrisch schlecht- oder nichtleitende Materialien zu untersuchen, die auf einem Leiter deponiert oder mit ihm gemischt wurden. In beiden Fällen gelangen gute Aufnahmen, bei denen sich die Oberflächenstruktur des Tonminerals Montmorillonit bis in den atomaren Bereich auflösen läßt. Die für diese Arbeit aber wichtige Kombination, die Untersuchung der Adsorption von nichtleitfähigen Substanzen auf einem schlechtleitenden Mineral, übersteigt jedoch die Leistungsgrenzen dieser Methode.

Bei der Rasterkraftmikroskopie ist die elektrische Leitfähigkeit der Probe nicht notwendig. Daher können Mineraloberflächen direkt, ohne Kombination mit leitfähigen Materialien, untersucht werden. Es wurden verschiedene Betriebsmoden des Rasterkraftmikroskops auf ihre Eignung bei der Untersuchung von Adsorbatstrukturen miteinander verglichen.

Der einfache Contact-Mode lieferte bei der Suche nach Adsorbatstrukturen auf natürlichen Oberflächen keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Mit einer Variante des Contact-Modes, der Reibungsmessung, konnten dagegen Gebiete auf einer Quarzoberfläche identifiziert werden, die mit Silan belegt sind.

Die Kräfte, die von der Spitze des Rasterkraftmikroskops auf die Probenoberfläche ausgeübt werden, lassen sich im Tapping-Mode® drastisch reduzieren. So können auch zuverlässige Informationen über die Höhe von Adsorbatschichten erhalten werden, die im Fall des Silans der Länge eines Moleküls (ca. 1 nm) entspricht und damit den Hinweis liefert, daß die Silane eine dichte Packung, senkrecht auf der Oberfläche stehender Moleküle bilden. Ein weiterer Vorteil der stark reduzierten Kräfte ist, daß nun auch problemlos Adsorbate untersucht werden können, die, anders als Silan, keine chemische Bindung zu dem Substrat aufbauen. Dies zeigte die Versuchsreihe mit nichtionischen Tensiden des Typs Polyethylenglykolkylether auf Quarzsand. Die Höhe einer Monoschicht beträgt hier nur wenige Ångström und damit nur einen Bruchteil der Länge eines Moleküls (ca. 3,3 nm für Pentaethylglykoldodecylether ( $\text{C}_{12}\text{E}_5$ )). Daß die geringe Höhe nicht auf ein Zusammendrücken der Schicht durch die Spitze oder darauf, daß die Probe an Luft und nicht mehr in wässriger Lösung gemessen wurde, zurückzuführen ist, zeigen zusätzliche Messungen mit der oberflächenverstärkten Ramanstreuung, welche die liegende Anordnung der adsorbierten Tensidschicht bestätigen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen, daß das Rasterkraftmikroskop, besonders beim Betrieb im Tapping-Mode®, ein zuverlässiges Instrument zur Untersuchung von Adsorbatstrukturen auf natürlichen Oberflächen ist. Es sind sowohl Aussagen über die Gesamtstruktur der Adsorbatschicht möglich, als auch über die Geometrie des einzelnen adsorbierten Moleküls innerhalb der Schicht.

## Summary

# **Topographic and Spectroscopic Determinations of Structures of Adsorbed Organic Substances on Hydrophilic Surfaces**

by Thomas Copitzky

The aim of the present work was to investigate the possibilities and the limits to image adsorption phenomena on model and natural mineral surfaces by scanning probe microscopes. Fundamental measurements were done by scanning tunneling microscopy (STM) and atomic force microscopy (AFM) on graphite, montmorillonite and several silica modifications. As sorptives were used silanes and surfactants. The results were double-checked by the spectroscopic method of surface enhanced Raman scattering (SERS).

The measurements with the scanning tunneling microscope have shown that this method is able to determine materials with an extremely low electrical conductivity if they are deposited on or mixed with a conductor. In both cases the resolution is high enough to image the surface structure of the clay mineral montmorillonite on an atomic level. But the determination of the adsorption of a nonconductive substance on a low conductive mineral, which is decisive for this work, exceeds the capacity of this method.

Atomic force microscopy does not require electrical conductivity of the sample. Therefore, mineral surfaces can be determined directly, without combination with conductive materials. Several modes of the atomic force microscope were compared in respect of their suitability to determine adsorbate structures.

The simple contact mode is unable to yield satisfactory results when searching for adsorbate structures on natural surfaces. But with a variation of the contact mode, the friction measurement, areas on a quartz surface were identified, which are covered with silane.

In the tapping mode the forces between the tip of the atomic force microscope and the surface of the sample are drastically reduced. So it is possible to get reliable information about the height of an adsorbed layer. In the case of silane the height corresponds to the length of the molecule (ca. 1 nm). That means the silane molecules are packed densely and each molecule stands perpendicular on the surface. Another advantage of the reduced forces is the possibility to determine adsorbates which have, in contrast to silane, no chemical bond to the substrate. This was shown in the experiments with the nonionic surfactants of the type polyethyleneglycolalkylether on quartz sand. The height of a monolayer is only a few Ångström, i.e. a fraction compared to the length of a molecule (ca. 3,3 nm for pentaethyleneglycoldodecylether (C12E5)). The reason for the low height is not the tip compressing the layer nor the fact that the measurements were taken on air and not in liquid solution. Additional measurements by surface enhanced Raman scattering confirmed the lying order of the adsorbed surfactant layer.

The results of the present work show that the atomic force microscope, especially when it is used in the tapping mode, is a reliable tool for the determination of adsorbate structures on natural surfaces. It is not only possible to see the structure of the whole adsorbed layer, but also to make a statement about the geometry of single adsorbed molecules in the layer.



## **Inhaltsverzeichnis**

|   |            |
|---|------------|
| <b>Kapitel 1: Einleitung und Zielsetzung</b>                                  | <b>1</b>   |
| <b>Kapitel 2: Theoretische Grundlagen</b>                                     | <b>6</b>   |
| <b>2.1 Mikroskopie</b>  | <b>6</b>   |
| 2.1.1 Rastertunnelmikroskopie (STM)   | 6          |
| 2.1.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)  | 12         |
| <b>2.2 Spektroskopie</b>  | <b>26</b>  |
| 2.2.1 Ramanstreuung   | 26         |
| 2.2.2 Oberflächenverstärkte Ramanstreuung (SERS)                              | 28         |
| <b>2.3 Sorptive</b>   | <b>38</b>  |
| 2.3.1 Tenside   | 38         |
| 2.3.2 Silane  | 40         |
| <b>2.4 Substrate</b>  | <b>44</b>  |
| <b>Kapitel 3: Experimenteller Teil</b>  | <b>53</b>  |
| <b>3.1 Methoden</b>   | <b>53</b>  |
| 3.1.1 Das Rastertunnelmikroskop   | 53         |
| 3.1.2 Das Rasterkraftmikroskop  | 56         |
| 3.1.3 Die oberflächenverstärkte Ramanstreuung                                 | 59         |
| <b>3.2 Substanzen</b>   | <b>63</b>  |
| 3.2.1 Tenside und Silane  | 63         |
| 3.2.2 Minerale  | 65         |
| <b>Kapitel 4: Ergebnisse und Diskussion</b>                                   | <b>68</b>  |
| <b>4.1 Topographische Untersuchungen von Adsorbatstrukturen</b>               | <b>68</b>  |
| 4.1.1 Rastertunnelmikroskopie   | 68         |
| 4.1.1.1 Untersuchung von Adsorbatstrukturen auf HOPG                          | 68         |
| 4.1.1.2 Untersuchung von Montmorillonit                                       | 73         |
| 4.1.2 Rasterkraftmikroskopie an natürlichen Mineraloberflächen                | 83         |
| 4.1.2.1 Untersuchung von unbelegten SiO <sub>2</sub> -Oberflächen             | 84         |
| 4.1.2.1.1 Quarz   | 85         |
| 4.1.2.1.2 Cristobalit   | 91         |
| 4.1.2.1.3 Quarzgut  | 96         |
| 4.1.2.2 Untersuchung von Adsorbatstrukturen auf SiO <sub>2</sub> -Oberflächen | 97         |
| <b>4.2 Spektroskopische Untersuchung von Adsorbatstrukturen</b>               | <b>120</b> |
| <b>Kapitel 5: Zusammenfassung</b>   | <b>132</b> |
| <b>Abkürzungen und Symbole</b>  | <b>135</b> |
| <b>Literatur</b>  | <b>138</b> |
| <b>Danksagung</b>   | <b>149</b> |

## **Kapitel 1: Einleitung und Zielsetzung**

Grenzflächen stellen den Bereich zwischen zwei nichtmischbaren Phasen dar. Man unterscheidet fluide Grenzflächen (d.h. Grenzflächen zwischen zwei flüssigen oder einer flüssigen und einer gasförmigen Phase) und Grenzflächen unter Beteiligung einer festen Phase. Für diese Arbeit sind nur letztere von Bedeutung. Je nach Zusammensetzung der flüssigen Phase und Beschaffenheit der Oberfläche des Feststoffes kann es zur Anreicherung von Komponenten der Flüssigkeit an dieser Grenzfläche kommen. Die einfachste Einteilung unterscheidet hydrophobe und hydrophile Oberflächen. Zur Anreicherung an Oberflächen eignen sich daher besonders Substanzen, die selbst sowohl hydrophoben als auch hydrophilen Charakter besitzen. Den industriell bedeutendsten Teil dieser Substanzen bilden die Tenside. Durch den Einsatz von Tensiden ist es möglich, die Eigenschaften der Grenzfläche gezielt zu verändern [1,2]. Eine weitere Substanzklasse, die zur Modifizierung von Oberflächeneigenschaften geeignet ist, sind die Silane [3,4]. Sie gehen, vor allem mit anorganischen Substraten, häufig eine feste chemische Bindung ein.

Die Anwendungsmöglichkeiten von Tensiden sind äußerst vielfältig. Der Hauptanteil, mit über 40%, wird für die Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet. Daneben benötigt man aber auch Tenside bei der Produktion von Textilien, Kosmetika, Pharmazeutika, Farben, Lacken, Kunststoffen, Papier und Pflanzenschutzmitteln. Außerdem werden Tenside im Bereich der Rohstoffgewinnung (Flotation, Erdölförderung), der Metallverarbeitung und als Emulgatoren bei der Nahrungsmittelproduktion eingesetzt [1,2,5].

Neben der besseren Benetzbarkeit, und der damit verbundenen besseren Wirksamkeit von Stoffen in wässriger Lösung, ist die gezielte Veränderung von Oberflächeneigenschaften durch die Adsorption von Tensiden (z.B. die Hydrophobierung von hydrophilen Mineraloberflächen) ein wichtiges Einsatzgebiet.

Während der letztgenannte Effekt in der industriellen Anwendung beabsichtigt ist, stellt er in der Natur ein Problem dar. Primär durch die Aufbringung von Klärschlamm gelangen Tenside unkontrolliert in land- und forstwirtschaftlich genutzte Böden [6,7,8, 9,10,11]. Durch die Adsorption an Bodenbestandteilen wird Einfluß genommen auf den Wasserhaushalt und die Struktur des Bodens. Mikroorganismen des Bodens haben zwar eine größere Resistenz gegenüber Tensiden als marine Mikroorganismen, trotz-



dem sind auch hier negative Auswirkungen vorhanden. Durch die Besetzung und Blockade von Adsorptionsplätzen im Boden durch Tenside können Nährstoffe, aber auch Schadstoffe (z.B. Schwermetalle) mobilisiert werden, die dann von Pflanzen aufgenommen werden können. Bei ionischen Tensiden kann es durch Austauschprozesse zusätzlich zu einer Änderung des pH-Werts im Boden kommen [9].

Für den gezielten Einsatz von Tensiden bei der Adsorption an Partikeln und der damit verbundenen Umwandlung hydrophiler in hydrophobe Oberflächeneigenschaften (oder umgekehrt) gibt es viele Beispiele, von denen hier nur einige erwähnt werden sollen:

- In der Landwirtschaft können die Eigenschaften schwerer Böden durch Zugabe von kurzkettigen Tensiden verbessert werden. Der Boden wird hydrophiliert und dadurch letztlich gelockert [1,2].
- In der Lebensmittelindustrie bewirken Tenside eine erhöhte Benetzungsfähigkeit von fetthaltigen Partikeln (z.B. Kakaopulver) und dadurch ihre verbesserte Löslichkeit [1,2].
- Im Bereich der Baustoffindustrie wird durch Zugabe von Tensiden die Bindung zwischen Bitumen und Gestein erhöht und bei der Betonherstellung der notwendige Wasseranteil reduziert [1,2].
- Durch die Adsorption von Tensiden an Farbpigmenten können Druckfarben stabilisiert werden [1].
- Die Adsorption von Tensiden an Tonmineralen führt zur Bildung von organophilen (= hydrophoben) Tonen, die die Fließeigenschaften von Schmierfetten, Farben und Druckfarben verändern oder als Füllstoffe eingesetzt werden können [2].
- In der Kunststoffindustrie zeigen mit Tensid belegte Füllstoffpartikel eine erhöhte Adhäsion zu der Polymermatrix, in die sie eingearbeitet werden sollen [2].

Eine andere bedeutende Substanzklasse im Bereich der Füllstoffe sind die Silane [3,4,12]. Im Gegensatz zu den Tensiden gehen Silane häufig eine feste chemische Bindung mit dem Mineralsubstrat ein.

Der Einsatz hydrophobierter Füllstoffe (z.B. silanisierte Quarz- oder Cristobalitpulver) bei der Kunststoffproduktion führt nicht nur zu einer Reduzierung der zu verwendenden Polymermenge und dadurch zu geringeren Kosten, sondern auch zu einer Verbesserung vieler Materialeigenschaften. So werden u.a. die Viskosität reduziert, die mechanischen (z.B. Biegefestigkeit, Zugfestigkeit) und elektrischen (z.B. Dielektrizitäts-

konstante, spezifischer Widerstand) Eigenschaften verbessert und die Resistenz gegenüber Feuchtigkeit erhöht [3,4,12].

Bei vielen Produktionsprozessen wirkt sich ein zu hoher Wasseranteil störend aus. Durch die Verwendung hydrophobierter Füllstoffe wird dieses Problem minimiert. Die Lagerung der Füllstoffe im silanisierten Zustand ist ebenfalls günstiger, da vor dem Einbringen in die Polymermatrix ein energie- und dadurch kostenintensives Entfernen des Wassers entfällt [3].

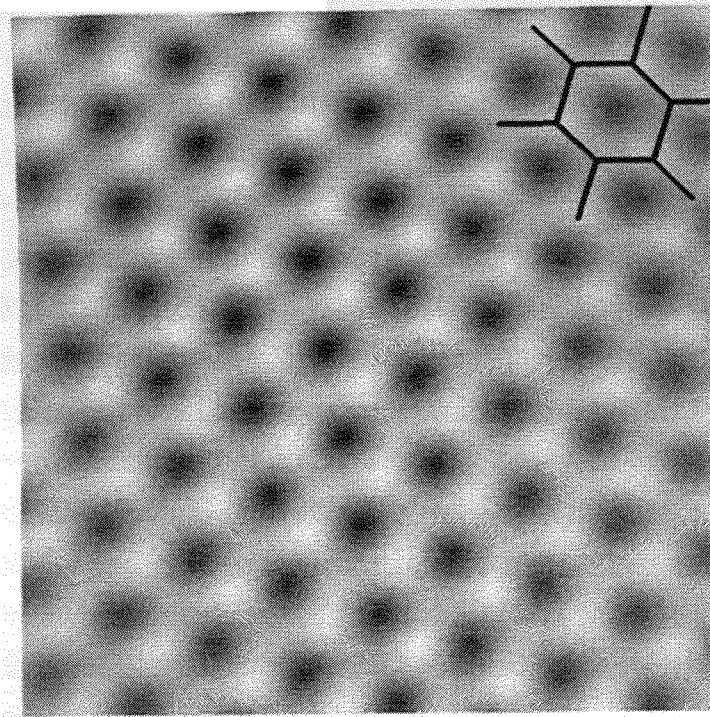
Außer in der Kunststoffindustrie finden hydrophobierte Füllstoffe u.a bei der Produktion von Farben, Lacken und Harzen Anwendung [3,4,12,13,14,15]. Wie schon bei den Tensiden, würde auch bei den Silanen eine umfangreichere Darstellung der Einsatzmöglichkeiten den Rahmen dieser Einleitung sprengen.

In der industriellen Nutzung gewinnen die Silane immer größere Bedeutung. Die Größenordnung ihrer weltweiten Produktionsmenge liegt bei 1 Mio. t/Jahr [16]. Im Gegensatz zu den Tensiden konnten bisher aber noch keine negativen Auswirkungen auf die Umwelt nachgewiesen werden. Die Toxizität der Silane für Säugetiere und marine Lebensformen ist gering. Auf Wasseroberflächen und im Boden werden Silane schnell abgebaut, so daß dort eine Anreicherung nicht zu erwarten ist [12].

Bisher waren alle Methoden, die zur Untersuchung von Adsorptionsphänomenen an natürlichen Oberflächen angewendet wurden, indirekte Verfahren. Entweder handelte es sich um spektroskopische (IR, Raman) oder klassische Methoden, wie die Aufnahme von Adsorptionsisothermen. Die Möglichkeit, die Adsorption von Molekülen auf natürlichen Substraten „visuell“ zu beobachten, scheiterte an den Anforderungen, die an die Probenzubereitung bei elektronenmikroskopischen Verfahren gestellt wird. So müssen die Messungen im Vakuum durchgeführt werden. Außerdem ist es bei elektrisch nichtleitfähigen Proben, zu denen auch die in dieser Arbeit verwendeten Minerale gehören, notwendig, eine dünne Schicht eines leitfähigen Materials auf die Probenoberfläche aufzubringen. Diese „dünne“ Schicht ist mit einigen Nanometern aber immer noch um ein Vielfaches höher, als man es für die Monoschicht eines adsorbierten Tensids oder Silans (ca. 1 nm) erwarten kann. Mit herkömmlichen elektronenmikroskopischen Verfahren erhält man daher Abbildungen von Oberflächen, deren Struktur durch eine dünne Schicht eines leitfähigen Materials verändert wurde. Informationen über Adsorbate werden durch diese Schicht aber vernichtet.



Diesen Nachteil haben die Rastersondenmikroskope nicht mehr. Mit ihnen ist es möglich, Oberflächen von Proben ohne zusätzliche Behandlung in-situ zu untersuchen. Das Auflösungsvermögen dieser Mikroskop-Art ist dabei teilweise so gut, daß man in atomare Bereiche vorstößt (Abb. 1.1).



*Abbildung 1.1: Atomare Struktur einer Graphitoberfläche, aufgenommen mit einem Rastertunnelmikroskop (STM)  
Fouriertransformierte Darstellung  
(Bildgröße:  $1,99 \times 1,99 \text{ nm}^2$ )  
(Oben rechts ist ein Teil der Graphitstruktur angedeutet)*

Die Untersuchung von Adsorptionsphänomenen mit der Rastersondenmikroskopie beschränkt sich bisher aber fast ausschließlich auf ideal glatte Substrate (z.B. pyrolytischer Graphit, Glimmer oder Einkristallflächen) [17,18,19,20,21,22,23,24,25]. Mit den derart gewonnenen Ergebnissen erhält man zwar grundlegende Einblicke in das Adsorptionsverhalten eines Moleküls auf einem bestimmten Substrat. Man darf aber nicht außer acht lassen, daß man sich dabei nur eines Modells bedient.

Wenn es möglich ist, die „visuellen“ Untersuchungen von Adsorbatschichten direkt an der natürlichen Oberfläche durchzuführen, könnte man in Zukunft in vielen Fällen auf den Umweg des Modells (mit allen Nachteilen, die ein Modell gegenüber dem natürlichen System hat) verzichten. Im industriellen Bereich wäre es dann möglich, Raster-

sondenmikroskope effektiver in der Produktentwicklung oder der Qualitätskontrolle einzusetzen. Im Umweltbereich können diese Mikroskope einen wichtigen Beitrag bei der Untersuchung von Bodenproben leisten.

In dieser Arbeit soll daher gezeigt werden, in welcher Form Rastersondenmikroskope bei der Untersuchung von Adsorptionsphänomenen an natürlichen Oberflächen eingesetzt werden können. Zur systematischen Behandlung dieser Fragestellung sollen folgende Themenbereiche bearbeitet werden:

- An einfachen Systemen wird überprüft, ob die verwendeten Rastersondenmikroskope prinzipiell in der Lage sind, Adsorbatschichten visuell darzustellen.
- Danach muß eine Auswahl geeigneter mineralischer Substrate und die Ermittlung der besten Präparationstechnik der jeweiligen Probe stattfinden. Beide Aspekte werden abhängig von der Art des verwendeten Rastersondenmikroskops sein.
- Anschließend werden verschiedene Substrat/Adsorbat-Systeme untersucht, um dabei die Anwendungsmöglichkeiten und die Grenzen der behandelten Methoden und spezifischen Techniken festzustellen. Als wichtigste Adsorbate werden Tenside und Silane verwendet.
- Das primäre Ziel ist dabei die Ermittlung eines möglichst universell einsetzbaren Verfahrens zur visuellen Untersuchung von Adsorbatstrukturen auf natürlichen Oberflächen. Dabei sollen nicht nur Aussagen über die „mikroskopische“ Struktur möglich werden, die sich darauf beziehen, ob das Adsorbat auf dem Substrat beispielsweise zur Bildung geschlossener Filme oder zur Bildung inselartiger Strukturen neigt. Gleichzeitig wird auch die „nanoskopische“ Ebene betrachtet, die Einblicke darin gewähren soll, in welcher Form sich die einzelnen Moleküle des Adsorbats auf der Oberfläche befinden (z.B. flach liegend oder in einer dichten Packung senkrecht auf der Oberfläche).
- Um die Ergebnisse der mikroskopischen Messungen zu bestätigen, werden zusätzlich oberflächensensitive spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.



## **Kapitel 2: Theoretische Grundlagen**

### **2.1 Mikroskopie**

Die in dieser Arbeit verwendeten Mikroskope, das Rastertunnelmikroskop und das Rasterkraftmikroskop, gehören zur Klasse der Rastersondenmikroskope, die Oberflächen mit einer Spitze (Sonde) abtasten. Die Hauptvorteile dieser hochauflösenden Mikroskope gegenüber herkömmlichen elektronenmikroskopischen Methoden ist die leichte Handhabbarkeit der Proben und die freie Wahl des umgebenden Mediums. Neben Messungen im Vakuum sind auch Messungen in gasförmigen Medien (z.B. Luft) und Flüssigkeiten möglich [26,27].

#### **2.1.1 Rastertunnelmikroskopie (STM)**

Das Rastertunnelmikroskop (Scanning Tunneling Microscope; STM) wurde 1981 von G.Binnig und H.Rohrer [28,29] entwickelt. Es ermöglicht die Abbildung von Oberflächen leitfähiger Festkörper. Das Auflösungsvermögen des Mikroskops beträgt lateral und vertikal weniger als 1 Å. Somit sind atomare Strukturen kristalliner Festkörperoberflächen erkennbar.

Das Rastertunnelmikroskop funktioniert nach folgendem Prinzip. Eine scharfe Metallspitze wird bis auf ca. 1 nm an die zu untersuchende Probenoberfläche herangeführt. Zwischen der Spitze und der Probe wird eine Potentialdifferenz angelegt, deren Betrag zwischen 1 mV und 1 V liegen kann. Nach der klassischen Physik kann unter diesen Voraussetzungen kein Strom fließen. Zur Erklärung der auftretenden Phänomene benötigt man die Quantenmechanik.

In der Potentialdarstellung besteht ein Metall aus einem Potentialtopf, der aus den Kernen der Metallatome gebildet wird. Dieser Topf wird mit Elektronen aufgefüllt, bis das Ladungsgleichgewicht hergestellt ist. Nach dem Pauli-Prinzip dürfen keine zwei identischen Elektronen in dem Festkörper vorhanden sein [30]. Zumindest im Spin müssen sie sich unterscheiden. So wird der Potentialtopf bis zur Fermienergie  $W_F$  aufgefüllt. Die Energiedifferenz, die ein Elektron zum Verlassen des Festkörpers aufbringen muß, wird als Austrittsarbeit  $W_A$  bezeichnet. Idealisiert gilt diese

Beschreibung nur für die Temperatur 0 K. Bei Zimmertemperatur sind die Abweichungen aber noch so gering, daß dieses Modell als Erklärung dienen kann [31].

Befinden sich zwei Metalle in weitem Abstand voneinander, so beeinflussen sie sich nicht gegenseitig. Die oberen Ränder der Potentialtöpfe werden als Nullpotential ( $W_\infty = 0$ ) definiert (Abb. 2.1a). Werden die beiden Metalle nahe zusammengeführt, aber ohne sich zu berühren, gleichen sich die Niveaus der Fermienergien einander an. Aus dem Unterschied der Austrittsarbeiten erhält man das Kontaktpotential  $\Delta U_K$  (Abb. 2.1b). Durch Anlegen einer äußeren Spannung  $V$  wird das Fermi-niveau des einen Metalls relativ zum Fermi-niveau des anderen Metalls um den Betrag  $e \cdot V$  verschoben (Abb. 2.1c). Metall 2 besitzt nun unbesetzte Energieniveaus, die von Elektronen des Metalls 1 besetzt werden können. Dies geschieht, indem die Elektronen den quantenmechanischen Tunneleffekt ausnutzen. Dadurch haben sie die Möglichkeit, ohne Energieverlust Potentialbarrieren endlicher Breite zu überwinden (elastisches Tunneln) [32]. Die Intensität des Tunnelstroms ist in erster Linie nur von der Breite der Potentialbarriere, also dem Abstand  $s$  zwischen den beiden Metallen, abhängig. Es gilt [33]

$$I_T(s) \propto \exp(C \cdot W_A \cdot s) \quad (2.1)$$

$I_T$ : Tunnelstrom

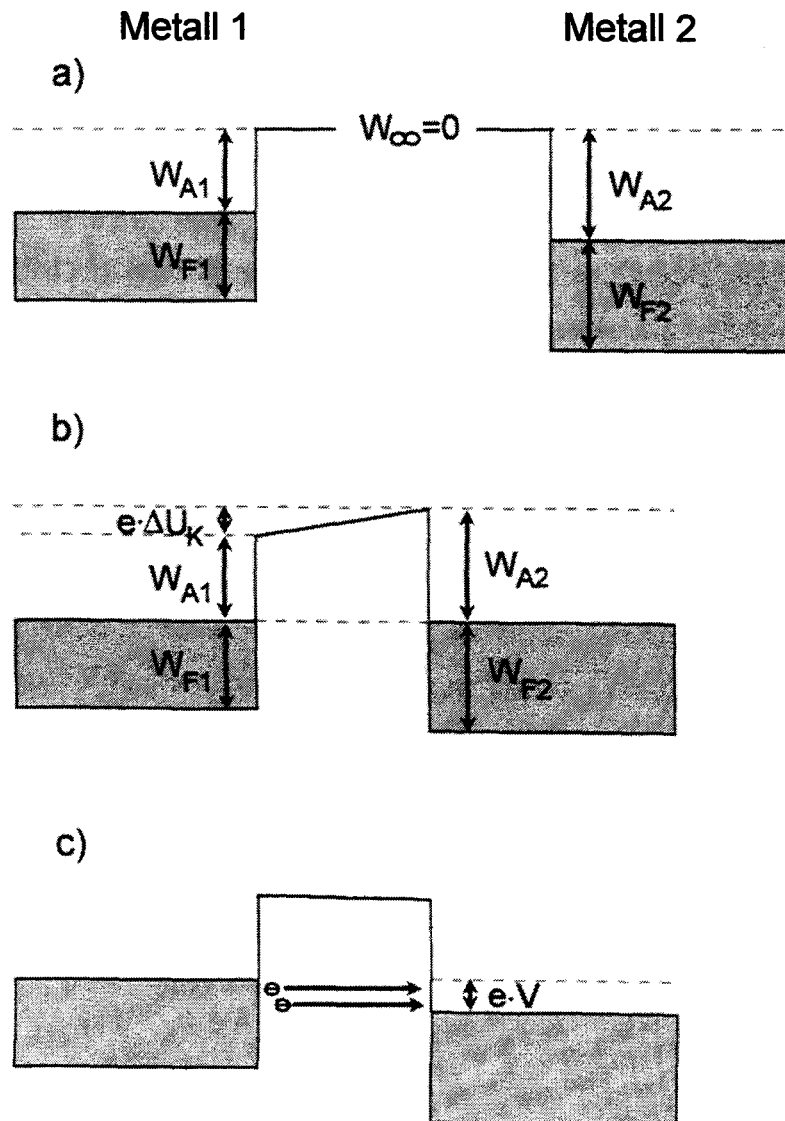
mit  $C = (4\pi/h)\sqrt{2m} = \text{const.}$

$h$ : Planck'sches Wirkungsquantum

$m$ : Elektronenmasse

Bei elektrischen Leitern spielt es keine Rolle, ob eine positive oder eine negative Spannung angelegt wird. Lediglich die Stromrichtung ändert sich. Auch die Größe der Spannungsdifferenz ist für das Auftreten des Tunnelstroms ohne Bedeutung. Bei Halbleitern ist dagegen der Betrag und der Absolutwert der angelegten Spannung entscheidend, da die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband überwunden werden muß [27,34].

Bei der weiteren Betrachtung soll davon ausgegangen werden, daß man es mit zwei Leitern zu tun hat.



**Abbildung 2.1:** Annäherung zweier Metalle in der Potentialdarstellung  
 a) Die Metalle haben einen großen Abstand voneinander  
 b) Die Metalle in sehr geringem Abstand (Angleichung der Fermienergie)  
 c) Verschiebung der Fermienergie und Fluß des Tunnelstroms nach Anlegen einer äußeren Spannung  $V$   
 ( $W_A$ : Austrittsarbeit;  $W_F$ : Fermienergie;  $\Delta U_K$ : Kontaktpotential)

Bei der Rastertunnelmikroskopie ist eines der oben beschriebenen Metalle die Spitze, das andere ist die zu untersuchende Probenoberfläche. Die Spitze wird durch piezoelektrische Elemente [35] Zeile für Zeile in x-y-Richtung über die Oberfläche geführt. Die x-y-Ebene wird dabei als diejenige Ebene definiert, die parallel zur Probenoberfläche ausgerichtet ist. z stellt die Höhe über dieser Ebene dar.

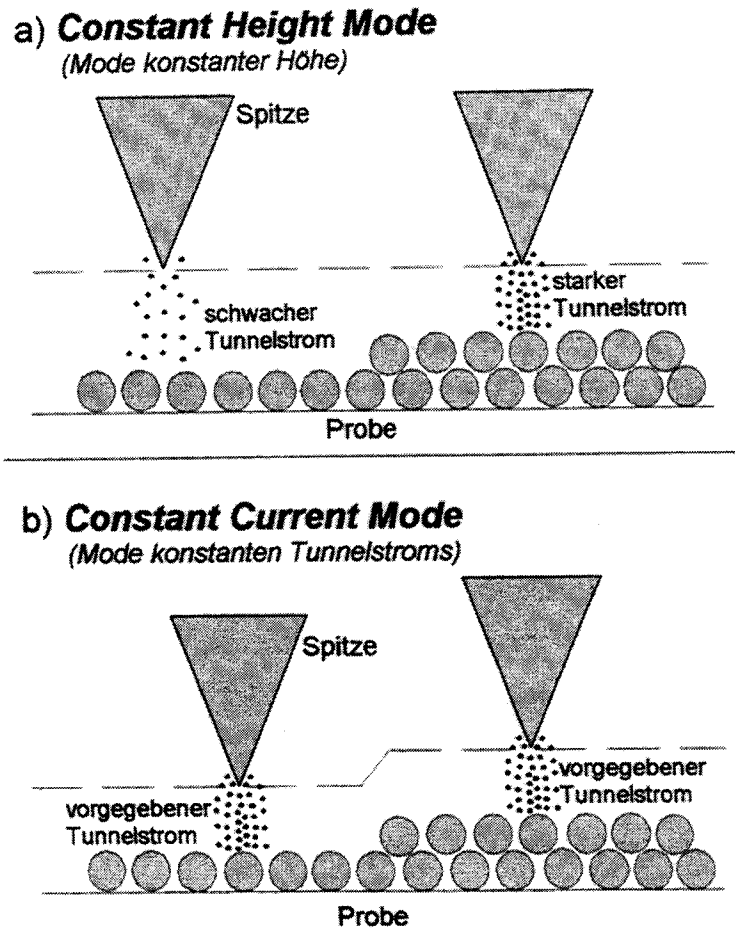
Die Intensität des Tunnelstroms hängt stark vom Abstand der Spitze von der Probe ab. Ändert sich der Abstand um  $1 \text{ \AA}$ , so ändert sich die Intensität des Stroms um etwa eine Größenordnung [36]. Die gebräuchlichsten Moden, in denen Rastertunnelmikroskope eingesetzt werden, sind die Mode konstanter Höhe (Constant Height Mode) [26,37,38] und die Mode konstanten Tunnelstroms (Constant Current Mode) [26,29,34,36,38].

Im Constant Height Mode wird die Spitze in konstanter Höhe z über die Oberfläche geführt. Ändert sich, bedingt durch die Topographie der Probe, der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche, ändert sich auch die Stärke des Tunnelstroms (Abb. 2.2a). Aus der Änderung des Tunnelstroms läßt sich das Profil der Probenoberfläche berechnen. Diese Methode hat den Vorteil, daß man die Probe sehr schnell mit einer hohen Bildwiederholungsrate abrastern kann. Der Nachteil ist, daß man mit dieser Methode nur relativ glatte Oberflächen mit einigen Ångström Höhendifferenz untersuchen kann, da der Tunnelstrom bei zu großem Abstand von der Probe zu schwach wird, um noch Informationen zu liefern, oder die Gefahr besteht, daß die Spitze mit der Probe kollidiert.

Bei der Messung im Constant Current Mode wird eine vorgegebene Tunnelstromstärke während des Rasterns konstant gehalten. Ändert sich die Stromstärke, z.B. durch eine Stufe, so wird durch ein piezoelektrisches z-Element der Abstand der Spitze solange korrigiert, bis der vorgegebene Wert für die Stromstärke wieder erreicht wird (Abb. 2.2b). Mit dieser Aufnahmetechnik erhält man die Hyperflächen konstanter Elektronendichte der Probenoberfläche.

Das Auflösungsvermögen des Rastertunnelmikroskops wird primär durch die Qualität der Spitze bestimmt. Je schärfer die Spitze ist, desto besser ist die zu erwartende Auflösung. Ideal sind an ihrem Ende scharf zulaufende Spitzen, die als Abschluß nur noch ein einziges Atom besitzen. Solche Spitzen werden z.B. durch Ätzen von Metalldrähten und zusätzlichem Anlegen eines elektrischen Stromes erzeugt [39,40,41].

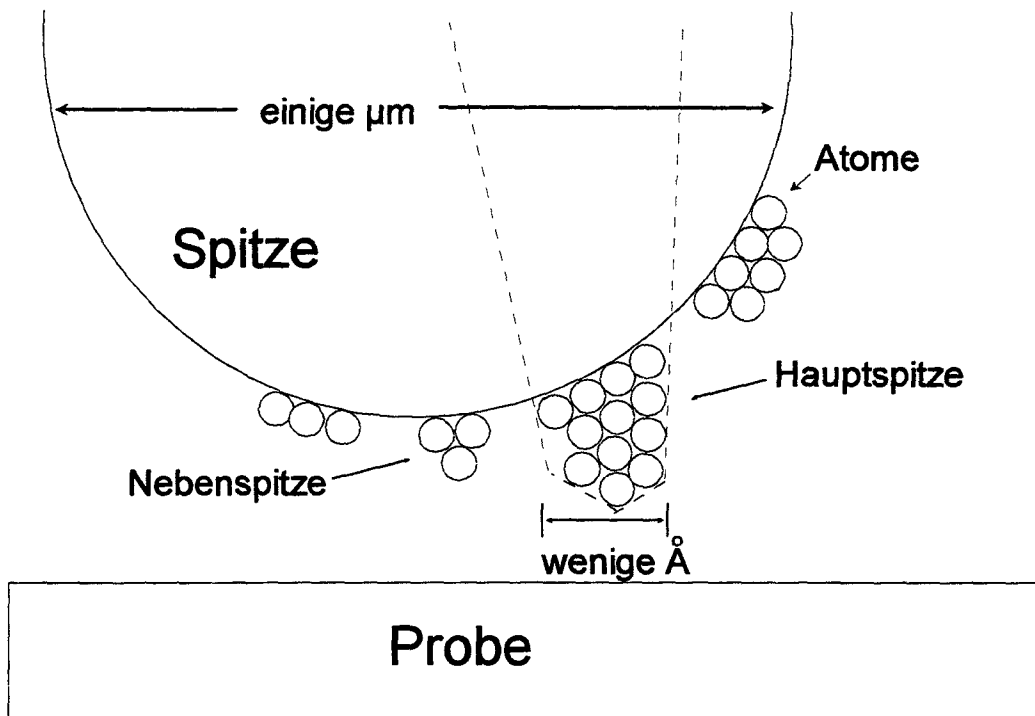




*Abbildung 2.2: Darstellung der Arbeitsweise des Rastertunnelmikroskops in der Mode konstanter Höhe (a) und konstanten Tunnelstroms (b)*

Praktisch können jedoch auch mit geringerem Aufwand gute Spitzen hergestellt werden. Für viele Anwendungen des Rastertunnelmikroskops ist es ausreichend, wenn ein Metalldraht einfach abgeschnitten oder mechanisch angeschliffen wird. Häufig ist es auch mit diesen Spitzen möglich, atomare Strukturen der Probe aufzulösen. Verantwortlich für das gute Auflösungsvermögen dieser Spitzen ist die starke Abstandsabhängigkeit der Intensität des Tunnelstroms. Bei einer idealen Spitze, mit einem einzelnen Atom an ihrem Ende, beträgt der sogenannte Spitzenradius weniger als 1 Å. Mechanisch bearbeitete Spitzen können Radien von mehreren Mikrometern besitzen. Diese „stumpfen“ Spitzen sind aber nicht völlig glatt, sondern besitzen eine ausreichend raue Oberfläche, deren Strukturen wie aufgesetzte Miniaturspitzen wirken

(Abb. 2.3). Häufig wird es eine einzelne Miniaturspitze geben, die dann die Aufgabe der Sonde übernimmt, die die Probe untersucht. Die „Nebenspitzen“, die einen größeren Abstand von der Probenoberfläche besitzen, liefern dann nur einen zu vernachlässigenden Beitrag zum Tunnelstrom.



**Abbildung 2.3:** Schematischer Aufbau einer Spitze (nicht maßstabsgetreu)  
(Die gestrichelte Linie deutet die Struktur der „virtuellen“ Spitze an, die für das Auflösungsvermögen der Messung verantwortlich ist)

Weitere Faktoren, die das Auflösungsvermögen während der Messung beeinflussen, sind die Empfindlichkeit gegenüber mechanischen Schwingungen und Temperaturschwankungen.

### 2.1.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy; AFM) [42] ist eine Weiterentwicklung der Rastertunnelmikroskopie. Im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie ist es mit dieser Methode aber auch möglich, Aufnahmen von Oberflächen nicht-leitfähiger Materialien zu machen. Während bei der Messung mit dem Rastertunnelmikroskop zwischen der Spitze und der Probe ein Strom fließen muß, wird bei der Messung mit dem Rasterkraftmikroskop die Auslenkung der Spitze durch Kräfte, die durch die Wechselwirkung mit der Probe entstehen, registriert.

Wie bei allen Methoden der Rastersondenmikroskopie wird eine Spitze mit Hilfe von piezoelektrischen Elementen Zeile für Zeile über die Oberfläche geführt, bis eine Abbildung der Topographie, oder weiterer spezifischer Eigenschaften, des untersuchten Gebiets entsteht.

Bei diesem Prozeß halten sich verschiedene anziehende und abstoßende Kräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche die Waage, die im folgenden beschrieben werden. Die Kraft, die dabei von der Spitze auf die Probe übertragen wird, beträgt, je nach Betriebsart des Rasterkraftmikroskops, meist nicht mehr als zwischen  $10^{-7}$  und  $10^{-11}$  N [43]. Diese geringe Kraft ermöglicht die zerstörungsfreie Untersuchung der meisten Festkörperoberflächen.

#### *Van der Waals Kräfte*

Van der Waals Kräfte sind bei jeder Messung mit dem Rasterkraftmikroskop vorhanden. Sie entstehen primär durch induzierte Dipol- und Quadrupolwechselwirkungen der Atome von Spitze und Probe. Selbst unpolare Atome erfahren bei momentaner Asymmetrie der Positionen von Atomkern und Elektronen ein Dipolmoment. Dadurch wird ein elektrisches Feld erzeugt, welches die Atome in der näheren Umgebung polarisiert. Das hat eine momentane anziehende Wechselwirkung zwischen den Atomen zur Folge.

Die van der Waals'sche Wechselwirkungsenergie zwischen unpolaren Molekülen ist [44]

$$E_{vdW}(z) = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 h \nu}{(4\pi\epsilon_0)^2 z^6} = -\frac{C_n}{z^6} \quad (2.2)$$

- $z$  : Abstand zwischen den Molekülen  
 $\alpha$  : Polarisierbarkeit  
 $h$  : Planck'sches Wirkungsquantum  
 $\nu$  : Charakteristische Absorptionsfrequenz  
 $\varepsilon_0$  : Dielektrizitätskonstante

Die van der Waals Kraft zwischen einer Spitze mit dem Radius  $R$  und einer ebenen Probenoberfläche ist [44]

$$F_{vdW} = -AR/z^2 \quad (2.3)$$

mit der Hamaker-Konstante

$$A = \pi C_n \rho^2$$

- $\rho$  : Anzahl der Moleküle pro  $m^3$  (dabei wird vereinfachend angenommen, daß sowohl die Spitze, als auch die Probe aus demselben Material bestehen)

Die Größe der Kraft ist abhängig vom Abstand der Spitze von der Oberfläche und von den Materialien, aus denen Spitze und Probe bestehen [44,45,46]. Sie kann zwischen 1 und 20 nN [44,45,46], in extremen Fällen aber auch bis zu 100 nN betragen [45,46].

### *Kapillarkräfte*

Die anziehenden Kapillarkräfte treten bei jeder Messung an Luft auf [17,46,47]. Sie werden verursacht durch eine dünne Wasserschicht, die sich auf allen hydrophilen Oberflächen bildet, wie sie auch die in dieser Arbeit verwendeten Minerale besitzen. Wenn sich die Spitze der Probe nähert, bildet sich bei kleinem Abstand ein Flüssigkeitsmeniskus und die Spitze wird zur Probe hingezogen.

Die Kapillarkraft setzt sich zusammen aus dem Laplace-Druck  $P_{Laplace}$  und der Kontaktfläche  $A$  des Meniskus [44],

$$F_{Kapillar} = P_{Laplace} A = \frac{\gamma 2\pi R d}{\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}} \quad (2.4)$$



- $\gamma$  : Oberflächenspannung der Flüssigkeit  
 $r_1, r_2$  : Radien des Meniskus  
 $R$  : Spitzenradius  
 $d$  : Eindringtiefe der Spitze in die Flüssigkeit

Die bei der Rasterkraftmikroskopie auftretenden Kapillarkräfte haben eine Größenordnung von ca. 100 nN [17,47], sind also beträchtlich größer, als die durchschnittlichen van der Waals Kräfte.

### *Überlappungskräfte der Elektronenhüllen von Spitzen- und Oberflächenatomen*

Im Gegensatz zu den van der Waals- und Kapillarkräften ist diese Kraft abstoßend. Sie entsteht, wenn bei kleinem Abstand die Elektronenhüllen der Atome der Spitze und der Oberfläche anfangen zu überlappen [44,45,46]. Die Abstoßung kommt nicht nur wegen der gleichnamigen Ladung der Elektronen zustande, sondern vor allem durch das Pauli-Prinzip. Diese Regel besagt, daß sich in einem Atom (oder Molekül) keine zwei Elektronen mit identischen Quantenzahlen aufhalten dürfen.

### *Hydratationskräfte*

Diese Kraft entsteht durch die Wassermoleküle, die sich in unmittelbarer Nähe hydrophiler Oberflächen befinden. Die polaren Wassermoleküle bilden hier geordnete Strukturen [46]. Da nicht nur die Mineraloberflächen, sondern auch die Oberfläche der Spitze (Si oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; die Oberfläche wird zu Siliziumoxid oxidiert) hydrophil ist, sind auf beiden Seiten diese Strukturen zu finden, die entgegengesetzt wirken. Auch diese Kraft ist also abstoßend.

### *Elektrostatische Kräfte*

In Lösung erreicht man die elektrische Neutralität einer Siliziumoxidoberfläche meist erst bei sehr niedrigen pH-Werten (point of zero charge; pzc) von 1 - 3,7 [48]. Unter normalen, annähernd neutralen Bedingungen ist die Oberfläche also negativ geladen. Wie schon in den obigen Abschnitten erwähnt wurde, setzen sich die Oberflächen der in dieser Arbeit untersuchten Proben und der Spitze ähnlich zusammen. Es herrscht elektrostatische Abstoßung, da beide Oberflächen negativ geladen sind.

Die Verhältnisse, die in der Lösung herrschen sind komplizierter. Besonders, wenn neben  $H^+$  und  $OH^-$  noch weitere Ionen eine Rolle spielen. Es kommt dann zur Bildung von Oberflächenkomplexen oder von elektrischen Doppelschichten [46]. Da die rasterkraftmikroskopischen Messungen dieser Arbeit alle nicht in Lösung durchgeführt wurden, soll auf diese Aspekte hier nicht näher eingegangen werden.

### Methoden zur Messung der Spitzenauslenkung

Beim Prozeß des Rasterns führen Variationen der oben beschriebenen Kräfte und vor allem die Topographie der Probe zu einer Ablenkung der Spitze. Bis heute werden hauptsächlich vier Techniken angewandt, diese Ablenkung nachzuweisen und somit Informationen über die Gestalt der Oberfläche zu erhalten.

#### *Tunnelstrom*

Diese Methode basiert auf dem Prinzip der in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen Rastertunnelmikroskopie. Die Rückseite des Plättchens, an dem die Spitze sitzt, ist elektrisch leitfähig. An diese wird eine Metallspitze herangefahren. Zwischen der Metallspitze und der Rückseite wird eine Potentialdifferenz angelegt, so daß bei kleinen Abständen ein Tunnelstrom fließen kann (Abb. 2.4a).

Die Messung der Spitzenablenkung mit einem aufgesetzten Rastertunnelmikroskop hat zwar den Vorteil einer sehr großen Empfindlichkeit gegenüber Änderungen der Topographie (Gleichung 2.1), ist aber auch sehr anfällig für Verunreinigungen, die sich zwischen der Metallspitze und der Rückseite bilden können [49]. Dies führt zu Kräften von bis zu  $10^{-6}$  N, die zusätzlich auf die Spitze wirken, während es im idealen Fall bei dieser Methode nur  $10^{-9}$  N sind [44].

Die Verwendung des Rastertunnelmikroskops zur Messung der Spitzenablenkung ist aber geeignet für Untersuchungen im Vakuum, speziell für Tieftemperaturmessungen, da bei dieser Methode weniger thermische Energie freigesetzt wird, als bei optischen Methoden [44], bei denen im allgemeinen Laser als Lichtquelle verwendet werden.

#### *Kondensator*

Bei dieser Methode bilden das Plättchen, an dem die Spitze des Rasterkraftmikroskops sitzt, und ein weiteres Plättchen, das der Rückseite des ersten gegenüber liegt, einen

Plattenkondensator (Abb. 2.4b) [50,51,52]. Die Kapazität eines Plattenkondensators mit der Plattenfläche  $A$  und dem Plattenabstand  $z$  beträgt [44]

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 A / z \quad (2.5)$$

Bei Änderung des Plattenabstandes durch eine Auslenkung der Spitze ändert sich ebenfalls die am Kondensator anliegende Spannung gemäß [44]

$$\frac{\Delta U}{U} = \frac{\Delta z}{z} \quad (2.6)$$

Für einen Plattenabstand von  $z = 1 \mu\text{m}$  bewirkt eine Veränderung von  $\Delta z = 0,1 \text{ \AA}$  eine Änderung der Spannung um den Faktor  $10^{-5}$ . Die Empfindlichkeit ist mit der optischer Methoden, wie sie im folgenden beschrieben werden, vergleichbar.

### *Interferometrie*

Bei diesem Verfahren wird die Auslenkung der Spitze durch die Phasendifferenz zweier Lichtstrahlen ermittelt. Dazu wird ein Laserstrahl geteilt. Ein Teil geht direkt in einen Detektor, ein anderer Teil wird auf die verspiegelte Rückseite des die Spitze tragenden Plättchens geworfen, dort reflektiert und in den Laserstrahl, der direkt in den Detektor fällt, eingekoppelt (Abb. 2.4c) [53,54]. Der Detektor mißt einen Photostrom, der proportional zur Intensität  $I$  des einfallenden Lichts ist [44]:

$$I = |\vec{E}_0 + \vec{E}_R|^2 = I_0 + I_R + 2\sqrt{I_0 I_R} \cos(\Phi) \quad (2.7)$$

$\vec{E}_0$  : Elektrisches Feld des Lichts, das direkt in den Detektor fällt

$\vec{E}_R$  : Elektrisches Feld des Lichts, das an der Spitze reflektiert wird

$I_0, I_R$  : Intensitäten der Lichtstrahlen

$\Phi$  : Phasendifferenz der elektrischen Felder

Die Phasendifferenz lautet [44]

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{4\pi\Delta z}{\lambda} \quad (2.8)$$

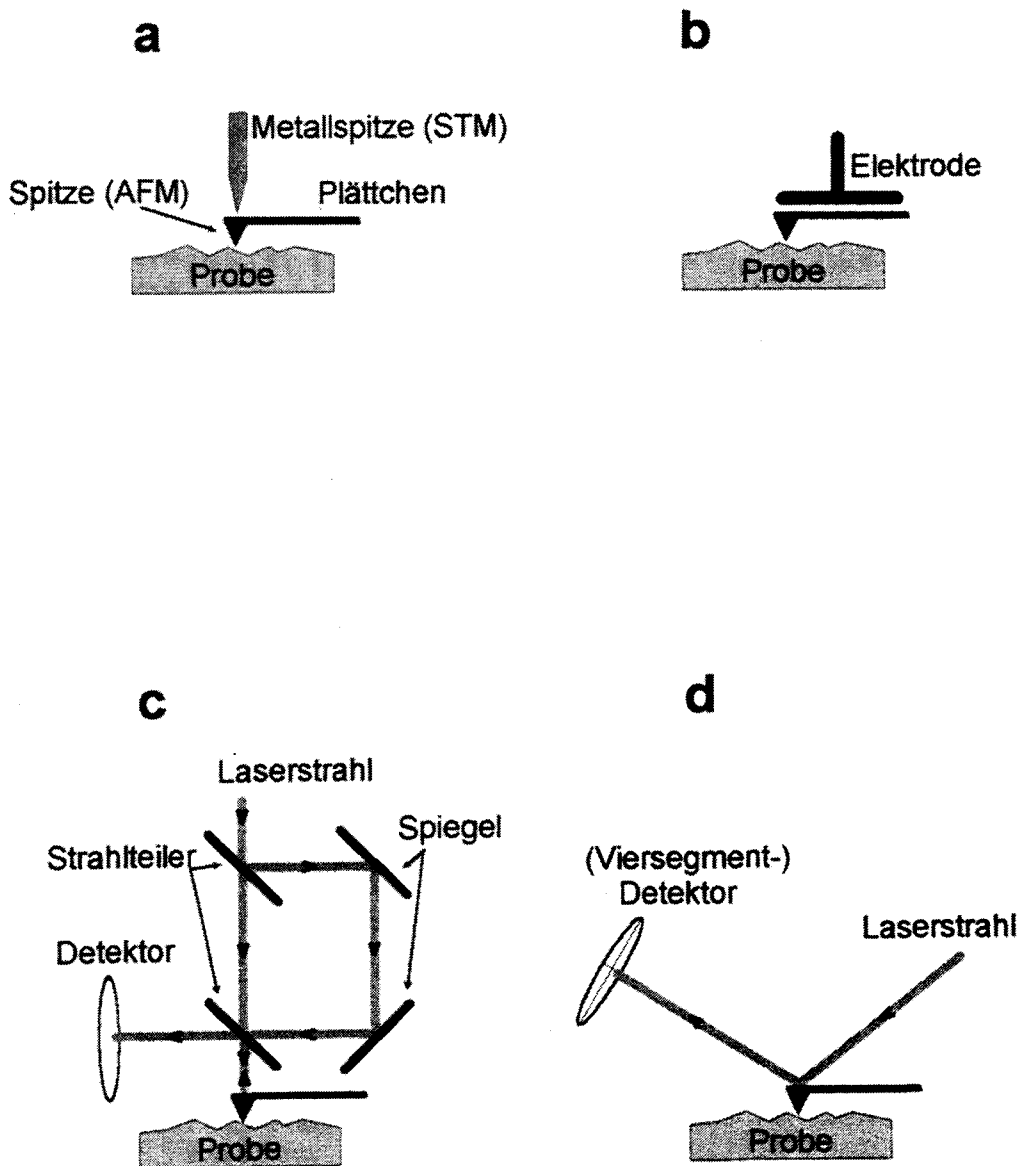


Abbildung 2.4: Methoden zur Messung der Spitzenauslenkung:  
a) Tunnelstrom  
b) Kondensator  
c) Interferometrie  
d) Strahlablenkung



Dabei ist  $\lambda$  die Wellenlänge des Laserlichts und  $\Delta z$  wieder die Auslenkung der Spitze. Die maximale Empfindlichkeit wird für  $\Phi_0 = m\pi/2$  ( $m$  ganzzahlig) erhalten [44]. Dieser Wert läßt sich durch entsprechende Positionierung der piezoelektrischen Elemente erreichen.

Für die relative Änderung der Intensität gilt in erster Näherung [44]

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{2\sqrt{I_0 I_R} \left( \frac{4\pi\Delta z}{\lambda} \right)}{I_0 + I_R} = \frac{4\pi\Delta z}{\lambda} \quad (2.9)$$

für  $I_0 \approx I_R$ .

Eingeschränkt wird diese Methode durch Rauschen, so daß das vertikale Auflösungsvermögen des Rasterkraftmikroskops in der Praxis häufig auf etwa 1 Å limitiert ist [44].

### *Strahlableitung*

Dieser optischen Methode liegt ein recht einfaches Konzept zugrunde. Ein Laserstrahl wird von der Rückseite des Plättchens reflektiert und fällt von dort in einen orts-empfindlichen Detektor (Abb. 2.4d). In den Anfängen dieses Verfahrens wurden kleine Spiegel auf die Rückseite des Plättchens geklebt [55,56]. Heute sind die Rückseiten eben genug und meist mit einer Silber- oder Goldschicht bedampft, die als Spiegel benutzt wird.

Der Detektor besteht aus einer in zwei oder vier Segmente unterteilten Photodiode. Die Empfindlichkeit dieser Anordnung erhält man, in dem man die Intensität des in das untere Segment fallenden Lichts von der Intensität des in das obere Segment fallenden Lichts abzieht und durch die Gesamtintensität dividiert [44]:

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{I_{oben} - I_{unten}}{I_{oben} + I_{unten}} = \frac{6\Delta z}{l} \frac{1}{\delta} \quad (2.10)$$

$l$  : Länge des Plättchens

$\delta$  : Divergenz des reflektierten Laserstrahls

Die Strahldivergenz  $\delta$  wird entweder durch die Brennweite  $f$  und die Apertur  $D$  der verwendeten Linse bestimmt ( $\delta \approx D/f$ ) oder durch Beugung am Plättchen ( $\delta \approx 2\lambda/b$ ;  $b$ : Breite des Plättchens;  $\lambda$ : Wellenlänge des Laserlichts). Da das Plättchen meist nur Ausmaße von wenigen  $\mu\text{m}$  besitzt, ist die Beugung der entscheidende Faktor für den reflektierten Strahl [44]. Für die relative Änderung des Photostroms erhält man damit [44]

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{3\Delta z}{l} \frac{b}{\lambda} \approx \frac{\Delta z}{\lambda} \quad (2.11)$$

für  $l \approx 3b$ . Die Empfindlichkeit für vertikale Veränderungen der Topographie einer Oberfläche wird bei dieser Methode also, wie auch bei der anderen optischen Methode der Interferometrie, durch die Wellenlänge des verwendeten Lichts bestimmt.

Die weiteren Vorteile dieser Methode, die insbesondere der Einsatz von aus vier Segmenten bestehenden Photodioden mit sich bringt, wird unten (Reibungsmessung) beschrieben.

Das Rasterkraftmikroskop kann in einer Vielzahl verschiedener Moden betrieben werden. Um den Rahmen der Betrachtung nicht zu sprengen, sollen hier nur die Betriebsarten beschrieben werden, die in dieser Arbeit Anwendung gefunden haben.

### *Contact-Mode (Kontakt Modus)*

Der Contact-Mode ist die ursprünglichste Form des Rasterkraftmikroskops. In dieser Mode wird die Spitze des Mikroskops direkt über die Oberfläche der Probe geführt. Änderungen der Topographie verursachen eine Auslenkung der Spitze (Abb. 2.5a).

In der Mode konstanter Kraft (Constant Force Mode) wird die Kraft, die während der Messung von der Spitze auf die Probe wirkt, konstant gehalten [46]. Dies geschieht durch Kontrolle der Spitzenauslenkung. Sobald sich die Spitze verbiegt, sorgt eine Rückkoppelung dafür, daß ein piezoelektrisches Element die Probe solange in z-Richtung verschiebt, bis der alte Wert der Auslenkung wieder erreicht ist. Diese Mode ist vergleichbar mit der Mode konstanten Tunnelstroms der Rastertunnelmikroskopie.

Die Mode konstanter Höhe (Constant Height Mode) verhält sich ähnlich wie die gleichnamige Mode der Rastertunnelmikroskopie. Das Plättchen, an dem die Spitze sitzt, wird in konstanter Höhe über die Probe gefahren [46]. Die Auslenkungen der Spitze, die durch die Topographie der Probe verursacht werden, werden jetzt aber nicht mehr durch eine Korrektur der z-Position der Probe ausgeglichen. Der Nachteil dieser Mode ist, daß die Höhenunterschiede auf der Probenoberfläche nicht zu groß sein dürfen, da der Auslenkungsspielraum des Plättchens sehr beschränkt ist.

### *Reibungsmessung*

Eine spezielle Anwendung des Contact-Modes ermöglicht die Messung von Reibungskräften auf der Probenoberfläche. Um eine effiziente Reibungsmessung mit dem Rasterkraftmikroskop durchführen zu können, muß die Scanrichtung gegenüber einer normalen Messung der Topographie geändert werden. Die Spitze wird dabei senkrecht zur ursprünglichen Richtung über die Probe geführt (Abb. 2.5b). Die Auslenkung des Plättchens, die durch die Topographie verursacht wird, ist die gleiche wie im normalen Contact-Mode. Zusätzlich kommt es aber auch noch zu einer Verdrillung des Plättchens, die von den Reibungskräften hervorgerufen wird, welche die Spitze während des Rasterns in Wechselwirkung mit der Probenoberfläche erfährt [44,46,57,58]. Je stärker die Reibung ist, desto größer ist die Verdrillung.

Die von der Reibung bewirkte Auslenkung des Plättchens ist senkrecht zu der Auslenkung durch die Topographie. Wird beispielsweise bei der Methode der Strahl-ableitung (Abb. 2.4d) eine Viersegment-Photodiode verwendet, so sind die beiden Arten der Auslenkung gut voneinander zu unterscheiden. Nach Gleichung 2.10 gilt für die topographiebedingte Ablenkung des Plättchens

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{I_{oben} - I_{unten}}{I_{oben} + I_{unten}}$$

Entsprechend gilt für die Auslenkung durch die Reibungskräfte

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{I_{rechts} - I_{links}}{I_{rechts} + I_{links}} \quad (2.12)$$

Die Reibungskräfte und ihre Auswirkungen sind zwar auch präsent, wenn die Spitze in Längsrichtung des Plättchens über die Oberfläche geführt wird [58], die Effekte sind

aber schwächer als in dem hier beschriebenen Fall und sind meist nur schwer von der Topographie zu unterscheiden.

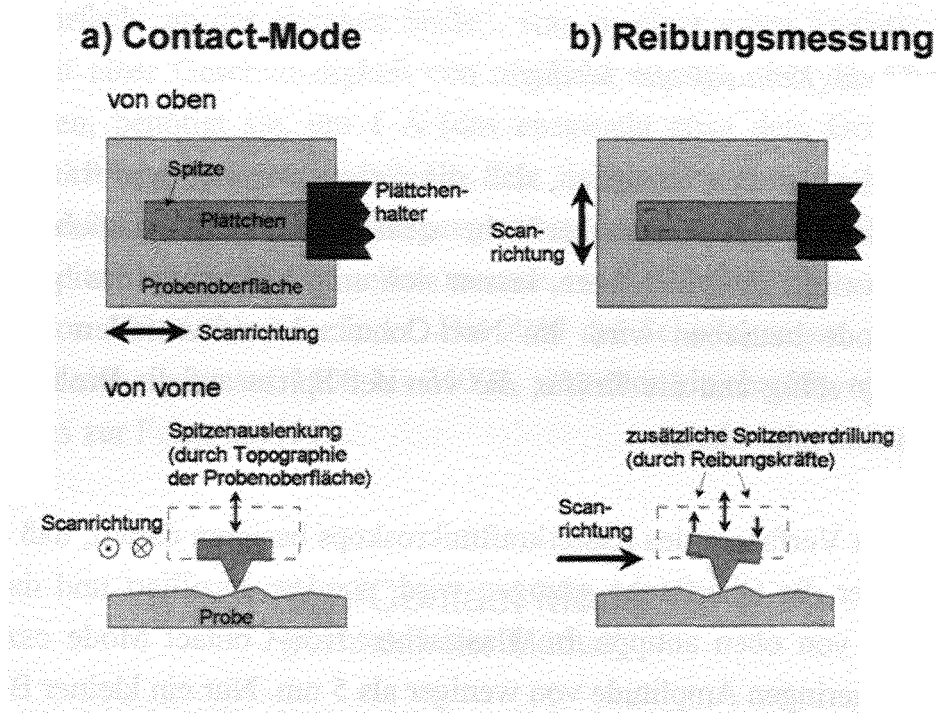


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Arbeitsweisen von Contact-Mode (a) und Reibungsmessung (b)

Die Ursachen für das Auftreten von Reibungskräften sind weitestgehend ungeklärt. Man vermutet, daß durch Bildung von Phononen oder elektronischen Anregungen die Atome von Spitze oder Oberfläche aus ihrer Gleichgewichtslage ausgelenkt werden. Dann wird die gespeicherte elastische Energie innerhalb kurzer Zeit abgegeben [44].

Für die Stärke der jeweiligen Reibungskraft sind viele Faktoren verantwortlich. Wichtige Rollen spielen die lokale Rauigkeit der Oberfläche, das Material, aus dem die Probe und die Spitze bestehen, eventuelle chemische Modifikationen der Oberfläche (z.B. Schichten von adsorbierten Molekülen) und der Zustand der Spitze [44,46, 59]. Außerdem variieren die Reibungskräfte mit der Temperatur, der Geschwindigkeit mit der die Spitze über die Probenoberfläche geführt wird und der Dicke der Wasserschicht, die sich auf den meisten Oberflächen befindet [46,60].

Rasterkraftmikroskope zur Durchführung von Reibungsmessungen werden oft als Friction Force Microscopes (FFM) oder Lateral Force Microscopes (LFM) bezeichnet



[44]. Meist aber werden die Rasterkraftmikroskope nicht allein in der Mode der Reibungsmessung eingesetzt, sondern in der Kombination mit weiteren Moden (z.B. gleichzeitige Aufnahme der Topographie). Das hat den Vorteil, mehr Informationen über die Probe zu erhalten und erleichtert das Erkennen von Artefakten.

### *Non-Contact Mode (Kontaktfreier Modus)*

Die Probleme, die dadurch entstehen, daß die Spitze des Rasterkraftmikroskops in direktem Kontakt mit der Probenoberfläche steht, wie z.B. die Gefahr, die Probe elastisch und plastisch zu deformieren, lassen sich umgehen, wenn das Mikroskop im Non-Contact Mode betrieben wird. Im Non-Contact Mode entfallen die lateralen Kräfte (Reibung) völlig und die Kräfte, die von der Spitze auf die Probe übertragen werden, lassen sich minimieren.

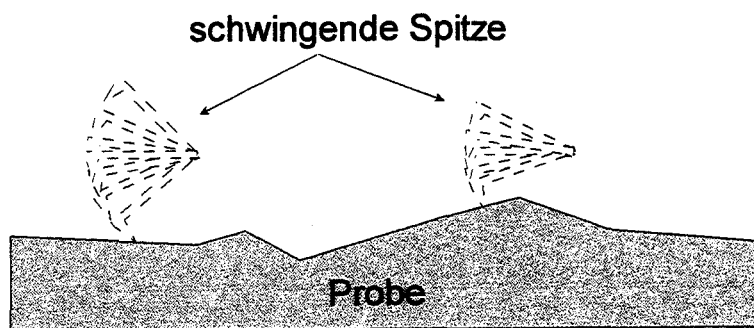
Alle Non-Contact Verfahren des Rasterkraftmikroskops basieren darauf, daß die Spitze nicht einfach über die Oberfläche gezogen wird, sondern oszilliert und dadurch die Probe nur leicht von oben antippt. Im klassischen Non-Contact Mode oszilliert die Spitze mit einer geringen Amplitude von weniger als 5 nm. Nur ein kleiner Bereich der Amplitude wird von den kurzreichweitigen van der Waals Wechselwirkungen beeinflusst, bevor die Spitze Gefahr läuft, von den Kapillarkräften, die von der dünnen Wasserschicht auf der Probe herrühren, eingefangen und festgehalten zu werden. Dieses Verhalten ist einer der wichtigsten Nachteile des Non-Contact Modes. Damit die Messung ungestört durchgeführt werden kann, muß die Spitze frei oszillieren können. Nähert sich die Spitze der Probenoberfläche, so wird die Schwingung gedämpft und die Amplitude der Schwingung ändert sich. Die Änderung der Amplitude wird registriert und man erhält das Oberflächenprofil [61].

Ein weiteres Non-Contact Verfahren, das die Nachteile der klassischen Version ausschließt, ist der Tapping-Mode® [61]. Die Spitze oszilliert in der Nähe ihrer Eigenfrequenz (je nach Herstellungsparametern 150 - 350 kHz). Bei jeder Schwingung berührt die Spitze kurz die Oberfläche. Die Energie, die in der Schwingung gespeichert ist, reicht im Gegensatz zum herkömmlichen Non-Contact Mode aber aus, damit die Spitze nicht durch Kapillarkräfte an der Oberfläche festgehalten wird. Die Amplitude beträgt beim Tapping-Mode zwischen 20 und 100 nm, ist also beträchtlich größer als beim herkömmlichen Non-Contact Mode. Der Detektor registriert die Amplitude der Schwingung und ihre Änderung, die von der Topographie der Probe verursacht wird (Abb. 2.6). Die Frequenz der Schwingung bleibt diesmal aber konstant. Die Amplitu-

denänderung ist also auch beim Tapping-Mode der Faktor, der zur Ermittlung des Oberflächenprofils dient.

Die Auflösung, die man im Tapping-Mode erreichen kann, ist sehr hoch. Die Spitze oszilliert mehrfach „an der gleichen Stelle“, was zu einer guten Statistik führt. Wird die Spitze mit einer Geschwindigkeit von ungefähr  $1 \mu\text{m/s}$  über die Oberfläche der Probe gefahren, benötigt sie, um  $1 \text{ \AA}$  (das entspricht etwa dem Durchmesser eines Atoms) zurückzulegen, ca.  $10^{-4}$  Sekunden. Die Spitze führt also bei jedem Atom der Oberfläche mindestens 15 - 35 Schwingungen aus. Meist wird die Auflösung aber vom Radius der Spitze bestimmt, der selten monoatomaren Maßstab besitzt, sondern sich im Bereich von 10 - 100 nm befindet. Die Zahl der Schwingungen „an der gleichen Stelle“ erhöht sich somit auf 1500 bis 35000, was aber gleichzeitig eine Reduzierung des Rauschens zur Folge hat [61].

### Non-Contact Mode (Kontaktfreier Modus)



*Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Arbeitsweise des Non-Contact Modes*

Die geringen Kräfte, die auf die Probe übertragen werden und der vollständige Wegfall der lateralen Kräfte machen den Tapping-Mode zu einem geeigneten Verfahren, empfindliche Oberflächen zu untersuchen [46,61].

### Auflösungsvermögen

Die Methode der Rastertunnelmikroskopie wird bestimmt durch den Tunnelstrom, dessen Stärke eine große Abstandsabhängigkeit aufweist. Auch hier gilt, je schärfer die Spitze ist, desto höher ist das Auflösungsvermögen des Mikroskops. Wegen der großen Abstandsabhängigkeit der Stärke des Tunnelstroms muß jedoch nicht die gesamte Spitze betrachtet werden, sondern nur der Teil, der der Probe am nächsten kommt. Daher beträgt der für das Rastertunnelmikroskop relevante Spitzenradius meist nur wenige Ångström und das Erreichen atomarer Auflösung ist häufig ohne große Probleme möglich.

Für das Auflösungsvermögen des Rasterkraftmikroskops ist dagegen die Form der gesamten Spitze entscheidend. Das umfaßt zum einen den Spitzenradius und zum anderen den Winkel, den die Seitenflächen der Spitze zueinander einnehmen (Abb. 2.7).

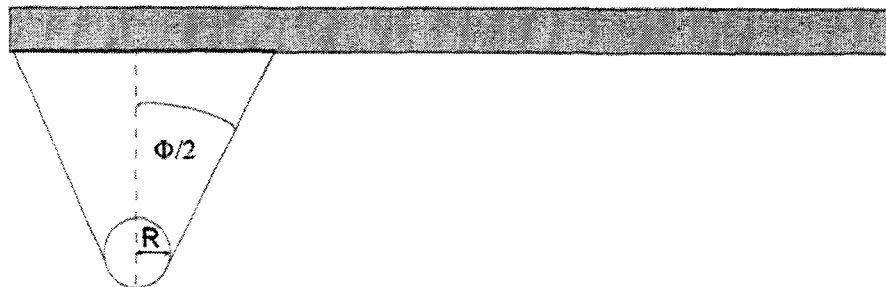
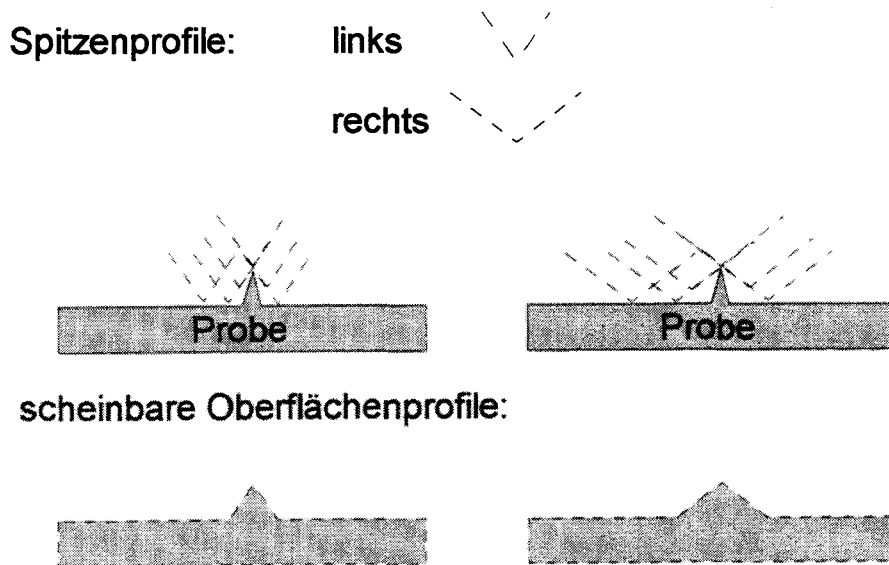


Abbildung 2.7:      Schematischer Aufbau der Spitze  
( $R$ : Spitzenradius;  $\Phi$ : Spitzenwinkel)

Der Spitzenradius ist, wie beim Rastertunnelmikroskop, für die Auflösung kleinster Strukturen verantwortlich. Herkömmliche Spitzen besitzen Radien zwischen 10 und 100 nm. Um atomare Auflösung zu erreichen, muß man Spitzen mit einem noch

geringeren Radius einsetzen. Aufnahmen des Rasterkraftmikroskops, die atomare Auflösung zeigen, werden aber noch immer skeptisch betrachtet [46,62]. So fällt auf, dass fast alle Abbildungen von kristallinen Proben, die mit dem Rasterkraftmikroskop gefertigt werden, eine perfekte Anordnung der Atome wiedergeben, während mit dem Rastertunnelmikroskop gefertigte Aufnahmen immer wieder Fehlstellen aufweisen.



**Abbildung 2.8:** *Änderung der Darstellung des realen Oberflächenprofils in Abhängigkeit von der Spitzenform*

Der Spitzenwinkel ist wichtig für die Auflösung der Topographie und der Rauigkeit der Oberfläche. Je stumpfer der Winkel der Spitze ist, desto schwieriger wird es, scharfkantige Strukturen auf der Oberfläche aufzulösen [63] (Abb. 2.8). Mit stumpferem Winkel wirken scharfkantige Strukturen abgeflacht. Außerdem ist es mit solchen Spitzen nicht möglich, die exakte Tiefe von Löchern zu ermitteln. Meist ist man jedoch gezwungen, einen Kompromiß zwischen einer scharfen (hohe Auflösung) [64,65] und einer stumpferen Spitze (höhere mechanische Stabilität, besonders gegenüber lateralen Kräften) einzugehen [46,64].

## 2.2 Spektroskopie

### 2.2.1 Ramanstreuung

Wenn eine homogene flüssige oder gasförmige Probe mit Licht bestrahlt wird, so wird das Licht an den Molekülen der Probe gestreut. Um die Vorgänge im folgenden besser beschreiben zu können, wird angenommen, daß das Licht eine bestimmte Frequenz  $\nu_0$  besitzt und aus einer bestimmten Raumrichtung eingestrahlt wird. Ein Teil des Lichts wird die Probe geradlinig ohne Wechselwirkung mit den Molekülen durchqueren. Wie groß dieser Anteil ist, hängt nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gleichung 2.13) primär von der Dicke und der Dichte der Probe ab [66].

$$E = \lg(\Phi_T / \Phi_0) = \varepsilon_\nu l c \quad (2.13)$$

$E$  : Extinktion

$\Phi_0, \Phi_T$ : Eingestrahlte bzw. durchgelassene Intensität

$\varepsilon_\nu$  : Proportionalitätsfaktor

$l$  : Schichtdicke

$c$  : Konzentration der absorbierenden Substanz

Ein Bruchteil des Lichts wird von den Molekülen absorbiert. Dabei muß das Photon mit der Energie  $h\nu_0$  nicht unbedingt einen realen Schwingungs- oder Rotationszustand des Moleküls anregen. Es ist wahrscheinlicher, daß ein virtueller Zustand des Moleküls angeregt wird. In diesem Zustand kann das Molekül aber nur kurzzeitig verharren. Es fällt wieder in den Grundzustand zurück und emittiert dabei ein Photon mit der Energie  $h\nu_0$  des eingestrahnten Lichts. Die Richtung, in die das emittierte Photon fliegt, ist beliebig. Diesen Prozeß bezeichnet man als Rayleigh-Streuung [67] (Abb. 2.9a).

Ein bei weitem geringerer Anteil des gestreuten Lichts besitzt aber eine Frequenz, die sich von der des eingestrahnten Lichts und der Rayleigh-Streuung unterscheidet. Zum Verständnis betrachtet man ein Molekül der Probe im Grundzustand. Dieses Molekül soll von einem Photon in den oben beschriebenen virtuellen Zustand angeregt werden. Das Molekül soll anschließend aber nicht wieder in den Grundzustand versetzt werden, sondern im ersten angeregten Zustand verbleiben. Die Frequenz des emittierten Photons ist nun nicht mehr  $\nu_0$ , sondern  $\nu_0 - \nu_1$ . Dabei stellt  $h\nu_1$  die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Schwingungszustand des Moleküls dar. Wie bei der Rayleigh-Streuung ist auch hier die Richtung des emittierten

Photons beliebig. Der beschriebene Prozeß wird als Raman-Streuung bezeichnet [67,68].

Bei der Ramanstreuung unterscheidet man zwischen den Stokes-Photonen und den Anti-Stokes-Photonen. Stokes-Photonen werden emittiert, wenn der Prozeß wie oben beschrieben verläuft, das Molekül also vom Grundzustand in einen angeregten Zustand versetzt wird (Abb. 2.9b). Im umgekehrten Fall erhält man die Anti-Stokes-Photonen, deren Frequenz entsprechend  $\nu_0 + \nu_1$  beträgt (Abb. 2.9c). Da sich die Moleküle bei Raumtemperatur fast vollständig im Grundzustand befinden, ist die Intensität der Anti-Stokes-Banden bedeutend geringer als die der Stokes-Banden [68].

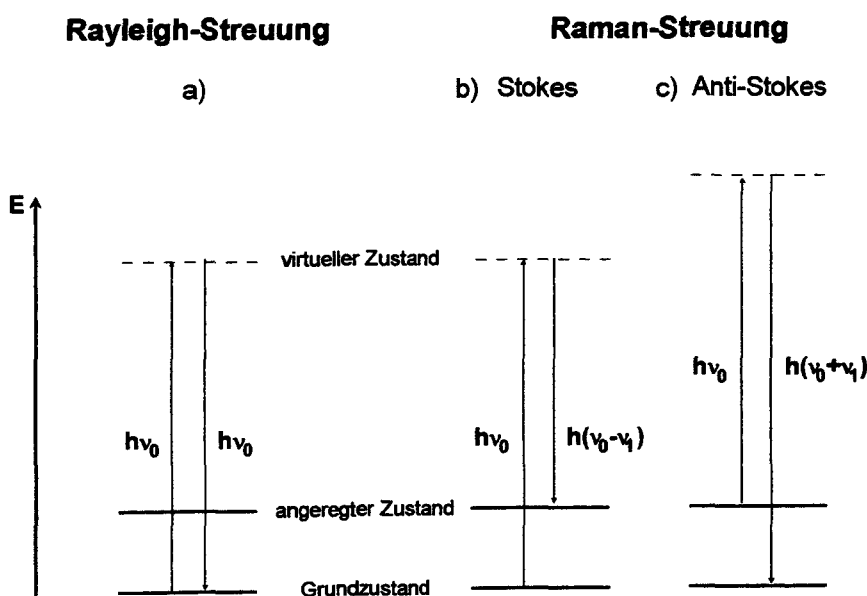


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung von Rayleigh-Streuung (a) und Raman-Streuung (b: Stokes; c: Anti-Stokes)

Beim Prozeß der Raman-Streuung werden nur Schwingungen des Moleküls angeregt, bei denen sich die Polarisierbarkeit des Moleküls ändert [67,68] (Die Anregung von Rotationen ist zwar auch möglich [68], soll aber im Hinblick auf die Untersuchung von adsorbierten Molekülen hier nicht näher betrachtet werden). Bei diesen Schwingungen ändert sich nicht nur die Lage der Atome des Moleküls, sondern auch die Elektronenhülle, die vergrößert oder verkleinert werden kann [68]. Damit ändert sich auch der Einfluß äußerer elektrischer Felder, um das Molekül zu polarisieren.

### 2.2.2 Oberflächenverstärkte Ramanstreuung (SERS)

Die Intensität von Ramanspektren ist normalerweise sehr klein. Untersucht man jedoch die Ramanspektren von Molekülen, die an bestimmten, nanostrukturierten Metalloberflächen adsorbiert sind, so stellt man fest, daß die Intensität der Signale unter gewissen Umständen um den Faktor  $10^7$  [69], oder sogar noch mehr [70], gegenüber einer vergleichbaren Konzentration der Substanz in Lösung verstärkt werden. Dieses Verhalten nutzt man bei der oberflächenverstärkten Ramanstreuung (Surface Enhanced Raman Scattering; SERS) [69,70,71,72,73,74,75].

Besonders ausgeprägt tritt dieser Effekt an aufgerauhten Metalloberflächen auf, vor allem bei Ag, Au und Cu [76,77]. Der Effekt oberflächenverstärkter Ramanstreuung wird aber auch an Pd, Li, Na, K, Ni, Al, Cd, Hg, In, Ti, Co, Pt [76,77] und Rh [76], sowie an einigen Halbleitern (z.B. NiO, TiO<sub>2</sub>) [76] beobachtet. Die Verstärkung ist aber bei weitem größer, als daß sie nur durch die erhöhte Anzahl adsorbierter Moleküle gegenüber einer glatten Oberfläche erklärt werden könnte [70,78]. Es müssen also weitere Gründe für die veränderte Intensität der Ramansignale vorliegen.

In der einfachsten Form gilt für die Intensität der Ramanstreuung [69]

$$I_{\text{Raman}} \propto \underline{P}^2 = (\underline{\alpha} \cdot \underline{E})^2 \quad (2.14)$$

Dabei ist  $\underline{P}$  das Dipolmoment, das durch ein äußeres elektrisches Feld induziert wird,  $\underline{\alpha}$  die Polarisierbarkeit des Moleküls und  $\underline{E}$  das äußere elektrische Feld, das an der Stelle des Moleküls herrscht. Schon aus dieser einfachen Relation geht hervor, daß die Intensität der Ramanstreuung verstärkt werden kann, wenn die Polarisierbarkeit des Moleküls oder die äußere elektrische Feldstärke erhöht wird.

Für die Verhältnisse, wie sie an einer Oberfläche mit adsorbierten Molekülen herrschen, läßt sich die obige Relation in folgende Gleichung überführen [73]:

$$I_s = [N_{ads}] \left[ \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right) d\Omega F_s \right] [F_{inc} I_{inc}] \quad (2.15)$$



$N_{ads}$  : Anzahl adsorbierter Moleküle pro  $\text{cm}^2$  (bei homogener Belegung)

$\partial\sigma/\partial\Omega$ : Differentieller Ramanstreuquerschnitt (Dieser Anteil wird bei der Verstärkung nach dem „chemischen Modell“ erhöht)

$d\Omega$  : Raumwinkel der Sammeloptik

$F_s$  : Faktor, um den das elektromagnetische Feld der gestreuten Ramanstrahlung durch die adsorbierten Moleküle verstärkt wird

$F_{inc}$  : Faktor, um den das elektromagnetische Feld der einfallenden Strahlung durch die Morphologie des Substrats verstärkt wird

$I_{inc}$  : Intensität der einfallenden Strahlung

In den differentiellen Ramanstreuquerschnitt geht die Polarisierbarkeit des Moleküls in folgender Weise ein [73]:

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} = \frac{1}{4\pi} (\hbar\omega_s)^4 |\alpha_R|^2 \quad (2.16)$$

mit

$$\alpha_R = \sum_j \frac{\langle f|H'|j\rangle \langle j|H'|i\rangle}{(E_j - E_i) - \hbar\omega_i - i\Gamma_{ij}} \quad (2.17)$$

$\alpha_R$  : Ramanpolarisierbarkeit

$\omega_i$  : Frequenz der einfallenden Strahlung

$\omega_s$  : Frequenz der gestreuten Strahlung

$i$  : Ausgangszustand

$j$  : Zwischenzustand

$f$  : Endzustand

$H'$  : Hamiltonoperator der Wechselwirkung zwischen Elektron und Photon

$\Gamma_{ij}$  : Linienbreite der Zustände  $i$  und  $j$

Tatsächlich existieren also zwei verschiedene Mechanismen, die getrennt behandelt werden müssen. Zur Erklärung der Erhöhung des elektrischen Feldes, die in der Gleichung 2.15 mit den Feldverstärkungsfaktoren  $F_s$  und  $F_{inc}$  beschrieben wird, dient das sogenannte „elektromagnetische Modell“ [77,79,80], während die Änderung der Polarisierbarkeit  $\alpha_R$  des Moleküls im „chemischen Modell“ [71,72,74,81,82,83,84] berücksichtigt wird.

### *Elektromagnetisches Modell*

Dieses Modell geht davon aus, daß das einfallende Licht an der Oberfläche des Substrats Prozesse in Gang setzt, die das ursprüngliche, vom Licht erzeugte elektrische Feld um ein Vielfaches verstärken.

Das einfallende Licht induziert Elektronendichteschwankungen an der Oberfläche des Substrats, was zur Anregung von Oberflächenplasmonen führt [85,86]. Die Elektronen werden gegenüber den Atomkernen ausgelenkt, wodurch es zu einer partiellen Trennung der Ladungen kommt. Dieser Vorgang löst eine Schwingung der Elektronen aus, was wiederum ein zusätzliches elektrisches Feld bewirkt. Wegen ihrer bedeutend höheren Masse kann die Bewegung der Atomkerne hierbei vernachlässigt werden.

Zur Anregung von Plasmonen benötigt man eine Oberfläche, deren Strukturen eine Rauigkeit besitzen, die klein im Vergleich zur Wellenlänge des eingestrahnten Lichts ist [70,77]. Daher sind großflächige Substrate, wie elektrochemisch aufgerauhte Silberoberflächen (Abb. 2.10) oder kleine Sphären, z.B. kolloidales Silber (Abb. 2.11), besonders gut für die Aufnahme von oberflächenverstärkten Ramanspektren geeignet. Die Strukturen besitzen meist Durchmesser von ca. 10 nm.

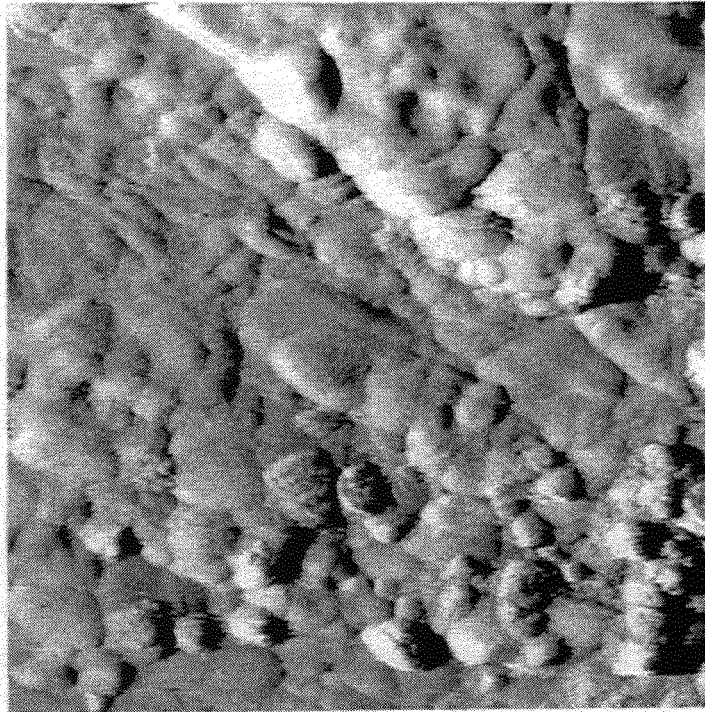
Es ist zwar auch an glatten Oberflächen möglich, Plasmonen zu erzeugen, die dazu notwendige Energie der Photonen ist aber beträchtlich höher, als in dem eben beschriebenen Fall.

Die exakte Berechnung der erhöhten elektrischen Feldstärke natürlicher Systeme ist schwierig. Änderungen von Parametern wie Größe, Form und Material der Struktur, oder die Frequenz des einfallenden Lichts führen zu sehr unterschiedlichen Werten [77].

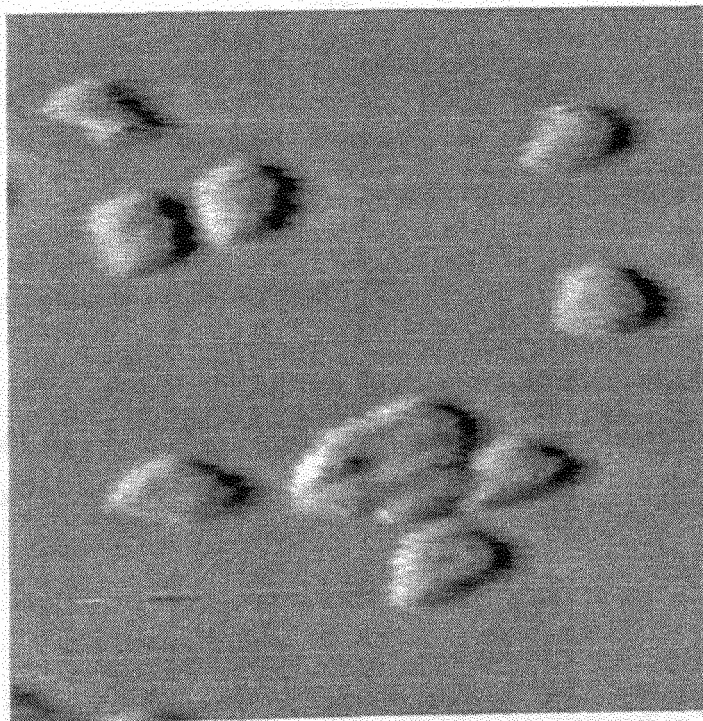
Eine mathematische Beschreibung, die dem realen Fall nahe kommt, besteht aus den folgenden drei Schritten [77]:

- (1) Lösung der statischen (Laplace) Gleichung
- (2) Korrektur des Ergebnisses für elektrodynamische Effekte
- (3) Einbeziehung von Oberflächenstreueffekten in die Dielektrizitätskonstanten

Der Körper, an dem die Rechnung durchgeführt wird, soll ein Rotationsellipsoid sein. Die Hauptachsen haben eine Länge von  $2b$ , die Nebenachse von  $2a$ . Das äußere konstante elektrische Feld  $E_0$  verläuft parallel zu  $b$ . Das resultierende Feld  $E$  wird direkt an



*Abbildung 2.10: STM-Aufnahme einer aufgerauhten Silberelektrode  
Aufnahmeparameter: 800 mV/ 0,8 nA  
(Bildgröße:  $465 \times 465 \text{ nm}^2$ )*



*Abbildung 2.11: STM-Aufnahme von kolloidalen Silberpartikeln auf HOPG  
Aufnahmeparameter: 350 mV/ 0,8 nA  
(Bildgröße:  $124 \times 124 \text{ nm}^2$ )*

der Oberfläche „gemessen“ und dann über den gesamten Sphäroiden gemittelt. So erhält man den zuverlässigsten Wert des Verstärkungsfaktors für statistisch auf der Oberfläche verteilte Moleküle.

Ein expliziter Ausdruck für das mittlere Quadrat des statischen elektrischen Feldes ist [77]

$$\langle |E|^2 \rangle = E_0^2 \left\{ |1 - \zeta|^2 + \frac{2 \operatorname{Re}(1 - \zeta) \zeta^*}{Q_1(\xi_0)} + \frac{|\zeta|^2}{Q_1(\xi_0)(\xi_0^2 - 1)} \right\} \left( \frac{-(\xi_0^2 - 1)^{1/2} + \xi_0^2 \sin^{-1}\left(\frac{1}{\xi_0}\right)}{(\xi_0^2 - 1)^{1/2} + \xi_0^2 \sin^{-1}\left(\frac{1}{\xi_0}\right)} \right) \quad (2.18)$$

Dabei sind

$$\xi_0 = \left[ (1 - a^2 / b^2)^{1/2} \right]^{-1} \quad (2.19)$$

$$Q_1(\xi_0) = \left( \frac{1}{2} \xi_0 \right) \ln \left( \frac{\xi_0 + 1}{\xi_0 - 1} \right) - 1 \quad (2.20)$$

und

$$\zeta = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{\varepsilon_i + \chi \varepsilon_0} \quad (2.21)$$

$\varepsilon_i$  ist die Dielektrizitätskonstante innerhalb des Sphäroids und  $\varepsilon_0$  außerhalb. Der Parameter  $\chi$  ist bestimmt durch das Verhältnis der Achsen des Sphäroids zueinander [77]

$$\chi = -1 + \left\{ Q_1(\xi_0) [\xi_0^2 - 1] \right\}^{-1} \quad (2.22)$$

Unter diesen Bedingungen wird Resonanz erreicht, wenn der Nenner von  $\zeta$  klein wird [77], also

$$\operatorname{Re}(\varepsilon_i + \chi \varepsilon_0) \rightarrow 0 \quad (2.23)$$

und

$$\text{Im}(\varepsilon_i) = \text{klein} \quad (2.24)$$

Um die Strahlungsdämpfung und die Depolarisation zu berücksichtigen, muß noch eine Korrektur des Ergebnisses vorgenommen werden. Dazu wird das in den Sphäroid induzierte Dipolmoment mit dem Faktor [77]

$$D = \left(1 - \frac{2}{3} i k^3 \alpha_0 - k^2 \alpha_0 / b\right)^{-1} \quad (2.25)$$

multipliziert.  $\alpha_0$  ist die parallele Komponente der Polarisierbarkeit des Sphäroiden. Mit der Wellenzahl  $k = 2\pi/\lambda$  wird im  $k^3$ -Term die Strahlungsdämpfung und im  $k^2$ -Term die Depolarisation der emittierten Strahlung wegen der endlichen Größe des Sphäroiden beschrieben.

Für Sphäroide, die kleiner als 100 nm sind, wird die Gleichung 2.25 hauptsächlich durch den  $k^2$ -Term bestimmt. Bei zunehmender Größe der Sphäroiden wird die Plasmonenresonanz verbreitert und zu höherer Wellenlänge des einfallenden Lichts verschoben [77].

Wird in Gleichung 2.18  $\zeta$  durch  $D\zeta$  ersetzt, so erhält man für  $b$  bis zu 200 nm und Frequenzen  $\omega$  im sichtbaren Bereich Werte für die elektrischen Felder, die in guter Übereinstimmung mit der exakten Lösung der Maxwell-Gleichung sind [77].

Der Feldverstärkungsfaktor ergibt sich zu [77]

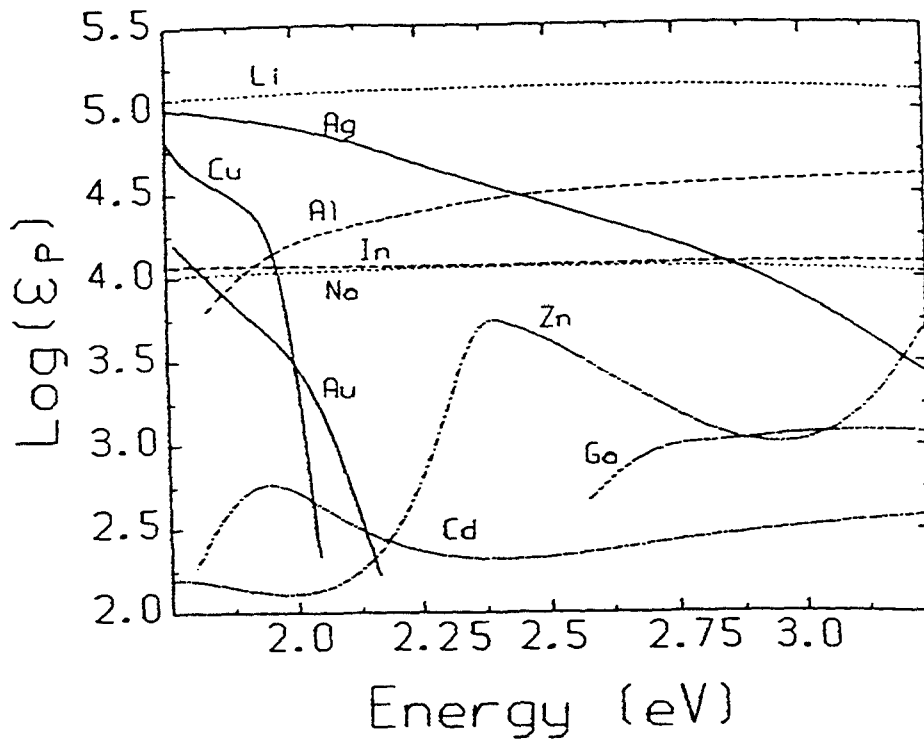
$$R(\omega) = \langle |\mathbf{E}^2| \rangle / E_0^2 \quad (2.26).$$

Daraus folgt für den Ramanverstärkungsfaktor der oberflächenverstärkten Ramanstreuung [77]

$$\mathcal{E}(\omega, \omega - \Delta\omega) = R(\omega) R(\omega - \Delta\omega) \quad (2.27).$$

$\omega$  ist hier wieder die Frequenz des eingestrahnten Lichts und  $\Delta\omega$  ist die Ramanverschiebung.  $R(\omega)$  entspricht  $F_{inc}$  und  $R(\omega - \Delta\omega)$  entspricht  $F_s$  in Gleichung 2.15.

Die optimale Verstärkung der Ramanstreuung ist abhängig vom Material des Sphäroids, seiner geometrischen Form (d.h. in diesem Fall vom Verhältnis der Achsen  $a$  und  $b$ ) und seiner Größe. Abbildung 2.12 zeigt den Ramanverstärkungsfaktor für verschiedene Metalle bei jeweils optimierter Geometrie und Größe in Abhängigkeit von der Energie der eingestrahnten Photonen [77].



*Abbildung 2.12: Ramanverstärkungsfaktor ( $\log E_P$ ) für verschiedene Metalle bei jeweils optimierter Geometrie und Größe der Partikel in Abhängigkeit von der Energie der eingestrahnten Photonen [77]*

Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse der oberflächenverstärkten Ramanstreuung wurden an elektrochemisch aufgerauhten Silberoberflächen erhalten. Untersuchungen der Topographie dieser Oberflächen mit dem Rastertunnelmikroskop und dem Rasterkraftmikroskop haben ergeben, daß die Größe und Form der vorhandenen Strukturen über einen relativ weiten Bereich variieren. Da die Adsorption der Moleküle homogen auf der gesamten Oberfläche stattfindet, ist die Optimierung der Frequenz des eingestrahnten Lichts nicht notwendig. Man wird immer genügend Struk-

turen antreffen, bei denen das verwendete Licht Plasmonen anregt, die dadurch zu einer Verstärkung des elektrischen Feldes beitragen.

### *Chemisches Modell*

Neben dem elektromagnetischen Modell, das auf der Anregung von Oberflächenplasmonen durch Photonen beruht und für das Oberflächenstrukturen in der Größenordnung 10 bis 100 nm benötigt werden, gibt es noch ein zweites Modell, das die Verstärkung der Ramanstreuung nicht über die Erhöhung des elektrischen Feldes erklärt, sondern über die Vergrößerung des Ramanstreuquerschnitts. Dieses chemische Modell (auch elektronisches Modell genannt) beschreibt die Verhältnisse, die für ein Molekül herrschen, das an einem Adatom (oder Adatom-Cluster) der Substratoberfläche adsorbiert ist [73,74,81,82]. Wie die mit dem Rastertunnelmikroskop angefertigten Aufnahmen des kolloidalen Silbers und der Silberelektrode in den Abbildungen 2.10-11 erkennen lassen, besitzen diese häufig verwendeten Substrate im atomaren Bereich eine Rauigkeit, die den Molekülen genügend derartige Adsorptionsplätze zur Verfügung stellt.

Das chemische Modell setzt voraus, daß die Adatome aus dem gleichen Element bestehen, wie der Festkörper. Auch diese Voraussetzung kann in den Experimenten dieser Arbeit als gewährleistet angesehen werden.

Der Mechanismus des Modells verläuft nach den folgenden Schritten:

- (1) Durch die Absorption von Laserphotonen werden Elektronen des Substrats, die sich bei der Fermi-Energie  $E_F$  befinden, durch Oberflächen-Elektron-Photon Kopplung angeregt. Diese Art der Kopplung ist an rauen Oberflächen beträchtlich höher als an glatten Oberflächen [74]. Die Energie der auf diese Art angeregten Elektronen liegt zwischen der Fermi-Energie und der Austrittsarbeit  $\phi$  des Metalls [73].
- (2) Ein Elektron wird aus dem Substrat in das Adsorbat übertragen und besetzt dort ein freies Niveau des Moleküls [74]. Häufig wird es sich dabei um das niedrigste Schwingungsniveau des Moleküls handeln. Die Übertragung eines Elektrons aus dem Substrat in das adsorbierte Molekül bezeichnet man auch als „charge transfer“ [74]. Wenn das Adsorbat physisorbiert ist, wird das Elektron von dem Substrat in das Molekül tunnelt [73]. Ist das Adsorbat chemisorbiert, erfolgt der Übertritt des Elektrons durch die Überlappung der Orbitale von Molekül und Adatom (bzw. Adatomcluster) [73].



(3) Entsprechend der Zeit, die sich das Elektron in dem Molekül aufhält, kommt es zu einer Verzerrung der internen Konfiguration des Adsorbats [74]. Diese Verzerrung ist die Folge des Jahn-Teller-Effekts [87]. Nichtlineare Moleküle, deren Orbitale entartet sind, probieren, diese Entartung durch eine Verzerrung ihrer Struktur auszugleichen. Das führt ebenfalls zu einer Veränderung der Polarisierbarkeit. Die Lebensdauer und vor allem die Anregung von Schwingungen ist maximal, wenn die Energie der Photonen mit der Charge-Transfer-Energie übereinstimmt [74].

(4) Durch den umgekehrten Prozeß (1) (das Elektron verläßt das Molekül und tritt wieder in den Festkörper ein) kommt es zur Emission eines Photons [74]. Da das Elektron durch die Anregung einer Schwingung Energie verloren hat, wird auch das emittierte Photon eine um den entsprechenden Betrag geringere Energie besitzen. Es handelt sich um ein Stokes-Photon [74].

Beide Verstärkungsmechanismen, die zu einer Erhöhung der Ramanstreuung führen, sind kurzreichweitig. Das chemische Modell setzt voraus, daß sich das Molekül direkt auf der Oberfläche des Substrats befindet (physisorptiv oder chemisorptiv). Das elektromagnetische Modell, das auf der Verstärkung des elektrischen Feldes an der Oberfläche des Substrats beruht, besitzt eine Abstandsabhängigkeit der Ramanstreuung für Moleküle auf einem Sphäroid von  $[r/(r+d)]^{12}$  [88] und für Monoschichten von  $[r/(r+d)]^{10}$  [89].  $r$  ist der Radius des Sphäroids und  $d$  der Abstand des Moleküls bzw. der Monoschicht von der Oberfläche. Wegen der schnellen Abnahme der Intensität des elektrischen Feldes von der Oberfläche erfahren nur die Moleküle oder Molekülbereiche eine Verstärkung, die sich in unmittelbarer Nähe zum Substrat befinden.

Der jeweilige Anteil von elektromagnetischem und chemischem Modell an der Gesamtverstärkung läßt sich meist nicht genau bestimmen. Er kann aber abgeschätzt werden, wenn beispielsweise zwischen Substrat und dem zu untersuchenden Molekül ein „Spacer“, eine Schicht anderer Moleküle, gebracht wird [74]. Dadurch ist der direkte Kontakt zwischen dem Molekül und dem Substrat unterbunden und der Verstärkungsmechanismus, der durch das chemische Modell ausgedrückt wird, hat keinen Einfluß.

Da alle Mechanismen, die zu einer Verstärkung der Ramanstreuung führen, kurzreichweitig sind, erhält man bei der oberflächenverstärkten Ramanstreuung nur Informationen über adsorbierte Moleküle, die bei gegebener Laserwellenlänge an einer geeigneten Nanostruktur sitzen. Der Beitrag der freien Moleküle (z.B. in der Lösung über einer Elektrode) am Spektrum kann vernachlässigt werden.

Nicht alle Schwingungen des Moleküls werden im Spektrum gleich verstärkt. Das liegt teilweise daran, dass im Gegensatz zum freien Molekül durch die Adsorption bestimmte Schwingungen nicht mehr möglich sind. Zum anderen tragen gegenüber der normalen Ramanstreuung veränderte Auswahlregeln dazu bei. So werden Schwingungen, die senkrecht zur Oberfläche des Substrats stattfinden, eine größere Verstärkung im Spektrum erfahren, als Schwingungen parallel zur Oberfläche [90].

Die oberflächenverstärkte Ramanstreuung ist also eine geeignete spektroskopische Methode, um Informationen über das Verhalten von adsorbierten Molekülen zu erhalten. Wegen der großen Abstandsabhängigkeit der Verstärkung kann man feststellen, welche Gruppe(n) des Moleküls sich nahe der Oberfläche befinden. Mit der Selektivität der Verstärkung (primäre Verstärkung der Schwingungen senkrecht zur Oberfläche) lassen sich Aussagen über die Lage des Moleküls machen.

### 2.3 Sorptive

In diesem Abschnitt werden die beiden Molekülklassen beschrieben, die in dieser Arbeit zur Modifizierung von chemischen Oberflächeneigenschaften verwendet werden. Abschnitt 2.3.1 behandelt die Klasse der Tenside und Abschnitt 2.3.2 die der Silane. Wegen der Vielzahl der von diesen Molekülen bewirkten Effekte, sollen im folgenden hauptsächlich nur die für diese Arbeit wichtigen Eigenschaften betrachtet werden.

#### 2.3.1 Tenside

Tenside sind grenzflächenaktive organische Moleküle. Ihre Grenzflächenaktivität beruht darauf, daß ein Teil des Moleküls hydrophob (unpolar) und der andere Teil hydrophil (polar) ist. Der hydrophobe Teil des Tensids besteht häufig aus einer oder mehreren Alkylketten. Für die Gestalt des hydrophilen Teils gibt es vielfältige Möglichkeiten. Der hydrophile Teil des Moleküls bestimmt auch, ob es sich um ein anionisches, kationisches, nichtionisches oder amphoterer (zwitterionisches) Tensid handelt (Abb. 2.13), was für viele Anwendungen wichtig ist [1,91,92]. Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse wurden mit nichtionischen Tensiden erhalten.

Ein Tensidmolekül in einer wässrigen Lösung befindet sich wegen seines hydrophoben Teils in einem energetisch ungünstigen Zustand. Es ist bestrebt, eine Grenzfläche zu erreichen [1,91]. Diese Grenzfläche kann der Übergang zu einer anderen Flüssigkeit sein (z.B. Wasser/Öl), zu einer gasförmigen Phase (z.B. Wasser/Luft) oder auch die Grenzfläche zwischen der wässrigen Lösung und einem Festkörper (z.B. Mineral, Metall, Ruß, usw.). Der Fall der fest/flüssigen Grenzfläche wird weiter unten behandelt. Der hydrophile Teil des Moleküls wird sich dann weiter in der wässrigen Phase befinden, während der hydrophobe Teil in die andere Phase hineinragt. Weitere Tensidmoleküle in der wässrigen Lösung werden diesen Prozeß der Anlagerung an Grenzflächen so lange fortsetzen, bis dort alle zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze belegt sind. Erhöht man die Tensidkonzentration weiter, so wird der nächste Schritt zur Verringerung der inneren Energie der Lösung eingeleitet. Ab der sogenannten kritischen Mizellbildungskonzentration (critical micelle concentration; CMC) entstehen aus den noch in der Lösung befindlichen Tensidmolekülen große Aggregate, bei denen sich die hydrophoben Ketten im Inneren befinden und von den hydrophilen Teilen der Moleküle nach außen abgeschirmt werden [1,91,92] (Abb. 2.14). Die Konzentration

der monomeren Tenside in der Lösung bleibt während dieses Vorgangs annähernd konstant [1,91,92].

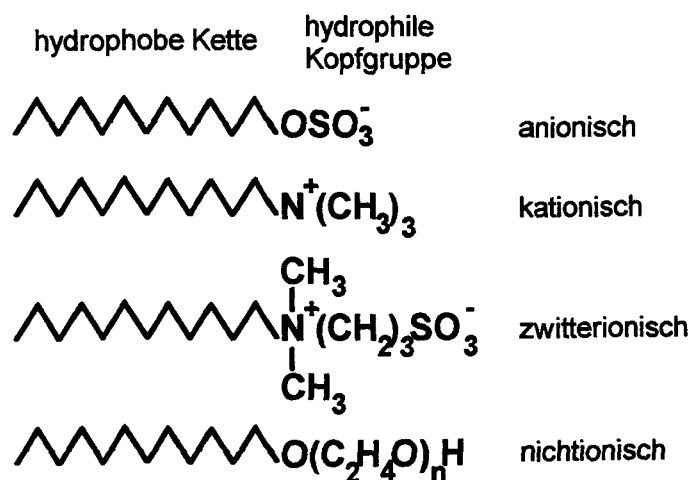


Abbildung 2.13: Beispiele für den Aufbau von ionogenen und nichtionogenen Tensiden

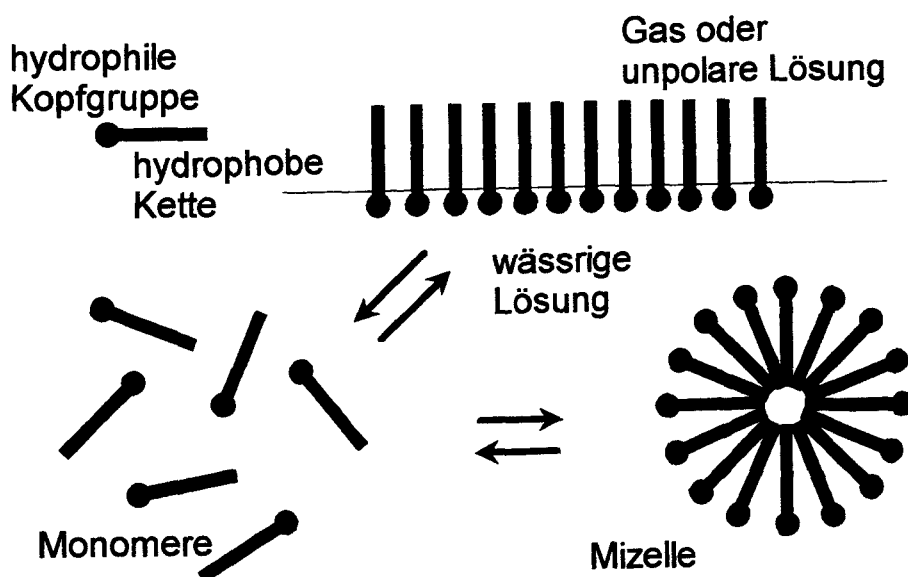


Abbildung 2.14: Gleichgewichtsreaktionen von Tensiden in einer wässrigen Lösung oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC)

Die Konzentration, bei der es zur Bildung von Mizellen kommt, ist u.a. stark vom jeweiligen Tensidtyp abhängig. Bei vergleichbarer Molekülgeometrie fängt die Bildung von Mizellen bei nichtionischen Tensiden bei geringerer Konzentration an, als bei ionischen Tensiden [1,91,92]. Handelt es sich um den gleichen Tensidtyp, so verringert sich die CMC mit zunehmender Kettenlänge [1,91,92]. Aber auch die äußeren Bedingungen, wie Temperatur, Salzgehalt der Lösung oder die Konzentration von anderen Molekülen (z.B. andere Tenside oder Cotenside) spielen für die CMC eine wichtige Rolle [1,91,92]. Das gleiche gilt für die Gestalt der Mizellen (z.B. Kugel- oder Stabmizellen) und ihre Größe [92,93].

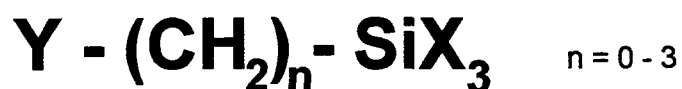
Um das Adsorptionsverhalten von Tensiden an fest/flüssigen Grenzflächen zu untersuchen, betrachtet man Adsorptionsisothermen. In diesen Diagrammen wird die adsorbierte Stoffmenge  $n^a$  gegen die Gleichgewichtskonzentration der Lösung  $c^l$  aufgetragen. Die Gestalt der Kurve läßt Rückschlüsse zu, wie die Moleküle an der Oberfläche adsorbieren. Man unterscheidet primär Adsorptionsisothermen vom L-, S-, H- und C-Typ. Die einzelnen Klassen werden noch in weitere Untergruppen unterteilt [1,91,92,94].

Welche Gestalt die Adsorptionsisotherme annimmt, hängt von den Molekülen und dem Adsorbens ab. So werden sich die Isothermen bei der Adsorption an hydrophilen Oberflächen (z.B. Minerale) von denen der Adsorption an hydrophoben Oberflächen (z.B. Graphit, Ruß) unterscheiden [1]. Ferner lassen sich Aussagen über die Affinität des Moleküls zum Adsorbens machen.

### 2.3.2 Silane

Im Bereich der industriellen Anwendung versteht man unter einem Silan ein Molekül, das aus einem Siliziumatom besteht, das mit drei sogenannten siliziumfunktionellen Gruppen und einer organofunktionellen Gruppe verbunden ist [4,95] (Abb. 2.15). Die organofunktionelle Gruppe, die häufig über eine kurze, maximal drei Kohlenstoffatome besitzende Alkylkette mit dem Siliziumatom verbunden ist, bestimmt die hydrophoben Eigenschaften des Silans [4]. Die siliziumfunktionellen Gruppen bestimmen, wie gut sich das Silan mit einem Adsorbens verbindet [4,95]. Industriell genutzte Silane besitzen als siliziumfunktionelle Gruppen häufig Methoxy- oder Ethoxygruppen oder Halogene (meist Chlor). Um besondere Produkteigenschaften zu erzielen, werden

teilweise auch unterschiedliche siliziumfunktionelle Gruppen an einem Siliziumatom angebracht [4].



**Y = organofunktionelle Gruppe**

z.B.:  $\text{H}_2\text{N}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COO}-$ ,  $\overset{\text{O}}{\text{CH}_2}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $\text{HS}-$ ,  $\text{Cl}-$

**X = siliziumfunktionelle Gruppe**

z.B.:  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$

Abbildung 2.15: *Aufbau eines Silanmoleküls*

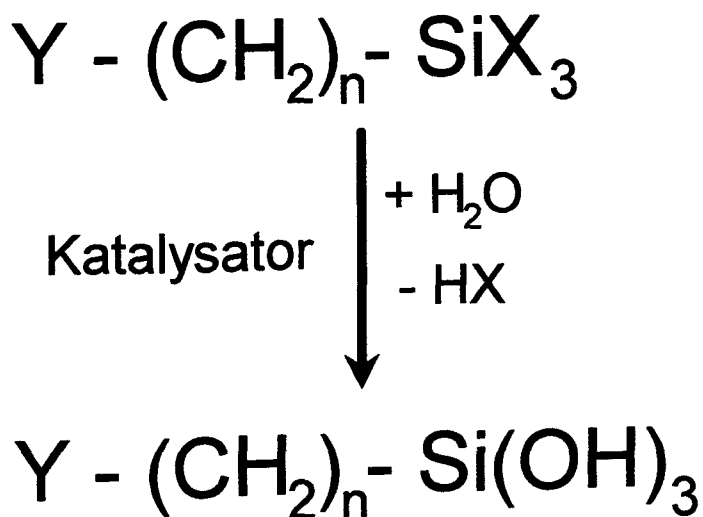
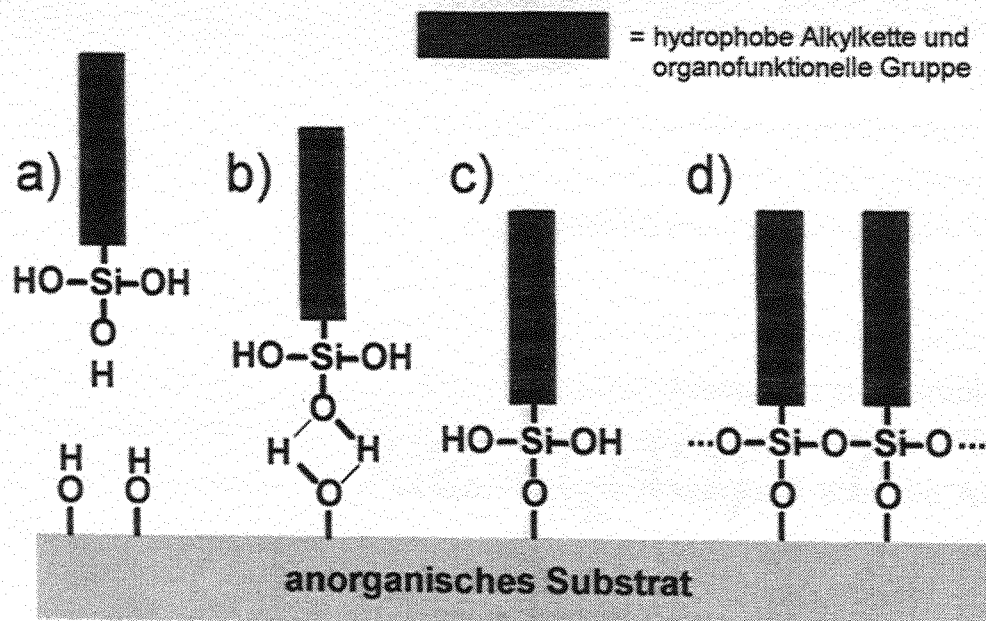


Abbildung 2.16: *Umwandlung von Silan in Silanol durch Hydrolyse*

Silane adsorbieren besonders gut an Oberflächen, die es ermöglichen, eine stabile chemisorptive Si-O-Si-Bindung einzugehen. Dazu gehören u.a. Glas, Quarz und Cristobalit [4,96].

Die Silanadsorption an diesen Oberflächen läuft wie folgt ab. In einem ersten Schritt kommt es zur Hydrolyse des Silans. Dabei werden die siliziumfunktionellen Gruppen in OH-Gruppen umgewandelt [3,4,95] (Abb. 2.16). Teilweise werden für diesen Prozeß Katalysatoren in Form von Säuren oder Basen benötigt, manchmal reicht aber auch schon die Anwesenheit des Wassers in der Lösung, um aus einem Silanmolekül Silanol zu bilden [4].



**Abbildung 2.17:** Mechanismus der Silanadsorption an einem anorganischen Substrat

- a) Annäherung des Silanolmoleküls an die Oberfläche des Substrats
- b) Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Silanol und den OH-Gruppen der Oberfläche
- c) Bildung einer festen chemischen Bindung nach Wasserabspaltung
- d) Vernetzung der adsorbierten Silanmoleküle nach weiterer Wasserabspaltung



Nähert sich ein Silanol einem anorganischen Substrat (Abb. 2.17a), kommt es zur Wechselwirkung mit den OH-Gruppen der Oberfläche. Das Silanol wird über eine Wasserstoffbrückenbindung an der Oberfläche festgehalten [3,4] (Abb. 2.17b). Durch Dehydratisierung kann nach der Abspaltung eines Wassermoleküls eine feste chemische Bindung zwischen dem Silanol und dem Substrat entstehen [3,4] (Abb. 2.17c).

Befinden sich andere adsorbierte Silanolmoleküle in unmittelbarer Nähe, kann durch weitere Dehydratisierung ein stabiles Netzwerk einer Silanmonoschicht auf der Oberfläche aufgebaut werden [4,95] (Abb. 2.17d).

Silane bilden durch ihr Adsorptionsverhalten einen Vermittler zwischen anorganischen Oberflächen und organischen Substanzen [3,4,96]. Während die siliziumfunktionelle Gruppe des Silans dazu dient, eine feste chemische Bindung mit dem anorganischen Substrat einzugehen, hat die organofunktionelle Gruppe die Aufgabe, die Verbindung mit der umgebenden organischen Matrix herzustellen. Dies geschieht häufig über hydrophobe Wechselwirkung. Um für jedes System optimale Bedingungen zu erhalten, stehen heute eine Vielzahl von industriell nutzbaren Silanen zur Verfügung.

Der gravierendste Unterschied zwischen Silanen und Tensiden bezüglich ihres Adsorptionsverhaltens an fest/flüssigen Grenzflächen besteht darin, daß Silane meist chemisorptiv mit dem Substrat verbunden werden, während die Tenside meist nur, wenn auch teilweise sehr stark, physisorptiv gebunden sind.

## 2.4 Substrate

In diesem Abschnitt werden die Substrate beschrieben, an denen die Untersuchungen zur Adsorption der im vorhergehenden Abschnitt behandelten organischen Substanzen durchgeführt werden. Zu ihnen gehören verschiedene Modifikationen von Siliziumdioxid, Tonminerale und, wegen seiner Bedeutung für die Rastertunnelmikroskopie, Graphit.

### *Modifikationen von Siliziumdioxid*

Sauerstoff und Silizium sind mit Massenanteilen von 48,3% bzw. 29,7% die beiden häufigsten chemischen Elemente in der Erdkruste [66]. Viele Mineralien in der Erdkruste bestehen, abgesehen von gewissen Verunreinigungen, ausschließlich aus diesen beiden Elementen. Als zweithäufigste Komponente der Erdkruste, nach Feldspat, ist Quarz (Massenanteil: ca. 12%) der wichtigste Vertreter der Siliziumdioxide ( $\text{SiO}_2$ ) [97,98].

Quarzvorkommen sind in den meisten Fällen vulkanischen Ursprungs. Wenn das bei einem Vulkanausbruch ausgetretene flüssige Magma erkaltet, beginnen bei sinkender Temperatur sukzessive verschiedene Mineralarten auszukristallisieren, bis die gesamte Schmelze erstarrt ist. Quarz steht fast am Ende dieser Reihenfolge [97,99]. Da dem Quarz nur noch die Lücken zwischen den schon erstarrten Mineralen zur Verfügung stehen, bilden sich selten größere Quarzkristalle von mehr als 25 cm Länge [98].

Quarzkristalle sind aus Tetraedern aufgebaut, die aus einem zentralen Siliziumion und vier weiteren Sauerstoffionen bestehen ( $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ). Die Kristallstruktur des Quarz wird als trigonal-trapezoedrisch bezeichnet (Abb. 2.18) [97]. Man unterscheidet Rechts- und Linksquarz, je nach Verdrehung der Tetraedereinheiten zueinander (Abb. 2.19). In der Natur findet man keine Bevorzugung einer der beiden Drehrichtungen [98].

Den hier beschriebenen Quarz bezeichnet man auch als  $\alpha$ - oder Tiefquarz. Er ist der wichtigste Vertreter der Siliziumdioxide in der Erdkruste. Daneben gibt es aber noch weitere Formen von  $\text{SiO}_2$ . Die meisten lassen sich durch Temperaturerhöhung aus  $\alpha$ -Quarz erhalten. So entsteht bei 573°C  $\beta$ -Quarz (Hochquarz), bei 870°C  $\beta_2$ -Tridymit und bei 1470°C  $\beta$ -Cristobalit (alle Temperaturangaben beziehen sich auf Normaldruck). Einige Modifikationen sind instabil und bilden sich bei Temperaturver-

ringierung reversibel in ihr Ausgangsmaterial zurück [98]. Eine Übersicht über die Modifikationen des Siliziumdioxids ist im pT-Diagramm in Abbildung 2.20 dargestellt.

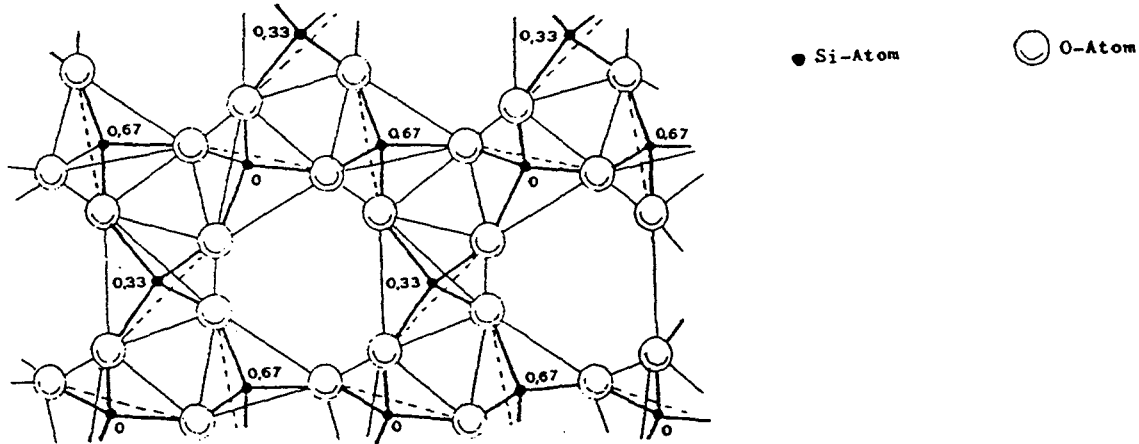


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung der Struktur von  $\alpha$ -Quarz (linksdrehend) [98]  
Die Zahlen zeigen die Höhen der Si-Atome in den Zentren der Tetraeder an

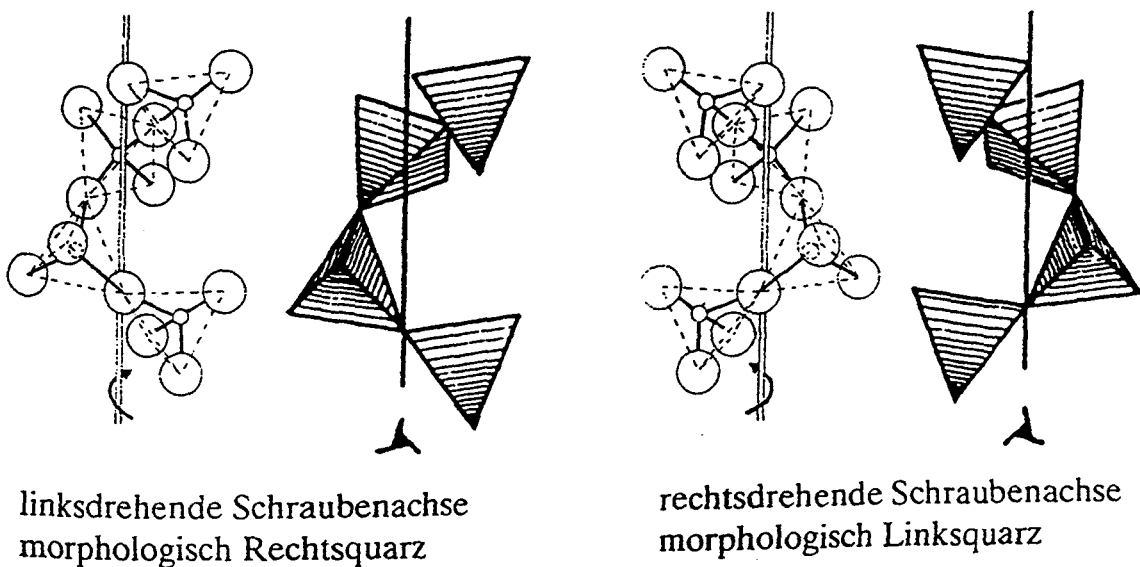


Abbildung 2.19: Schraubung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder in der Quarzstruktur [98]

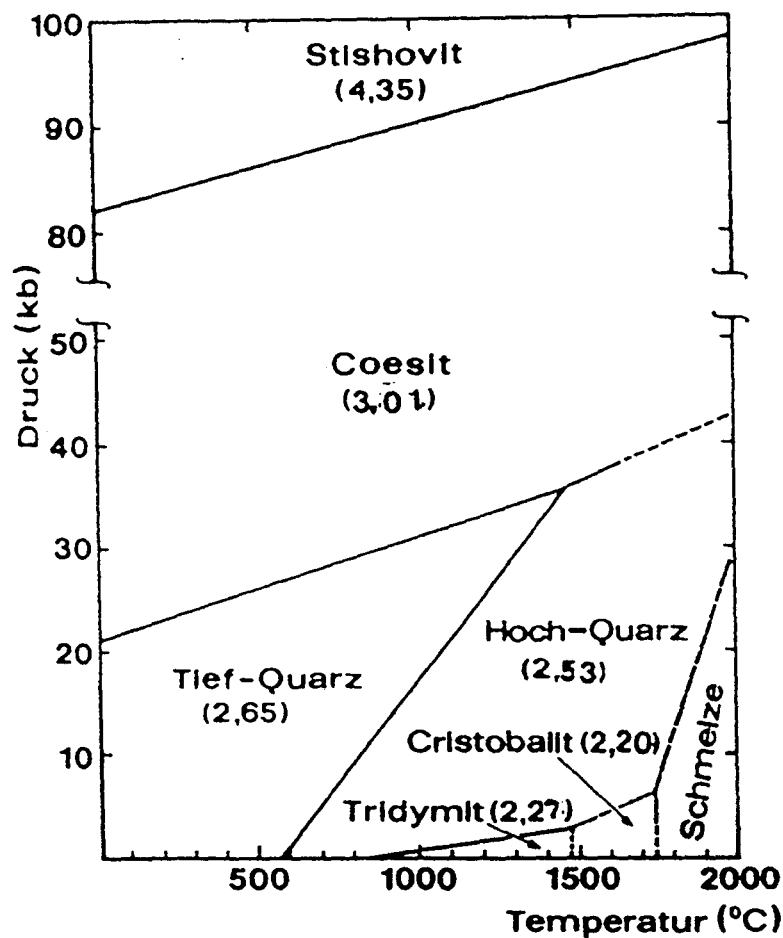


Abbildung 2.20: Druck-Temperatur-Diagramm der Modifikationen von  $\text{SiO}_2$  [98]  
In Klammern die Angabe der Dichten (in  $\text{g/cm}^3$ ) bei Normaldruck

Von den kristallinen Formen des  $\text{SiO}_2$  finden in dieser Arbeit  $\alpha$ -Quarz und  $\beta$ -Cristobalit (im folgenden mit Quarz bzw. Cristobalit bezeichnet) Anwendung. Bei der Umwandlung von Quarz in Cristobalit verändert sich die Kristallstruktur. Es ändern sich nicht nur die Winkel der  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder zueinander, sondern es müssen ebenfalls Bindungen aufgebrochen und neu geknüpft werden [98]. Verbunden ist die Veränderung der Kristallstruktur mit einer Reduzierung der Dichte auf  $2,27 \text{ g/cm}^3$  [98].

Neben den kristallinen Formen wird auch Quarzglas (oder Quarzglas) verwendet. Es entsteht, wenn die Schmelze schnell abgekühlt wird. Das Siliziumdioxid erstarrt dann im amorphen Zustand [66,98]. Im Gegensatz zu kristallinen Modifikationen besitzt Quarzglas einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ( $4,5 \cdot 10^{-7}/\text{K}$  [100]). Es ist daher besonders gut für Einsätze geeignet, bei denen es rasch zu großen Tem-

peraturänderungen kommen kann [97]. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ist es wichtig, daß die Oberflächen von kristallinen und amorphen Modifikationen des Siliziumdioxids vergleichbare chemische Eigenschaften aufweisen [97]. Seine Dichte ist mit  $2,20 \text{ g/cm}^3$  aber geringer als die der kristallinen Modifikationen Quarz und Cristobalit [98]. (Ein natürlich vorkommendes Quarzglas ist Lechatelierit. Es entsteht durch Blitzeinschläge in Quarzsande [97,98])

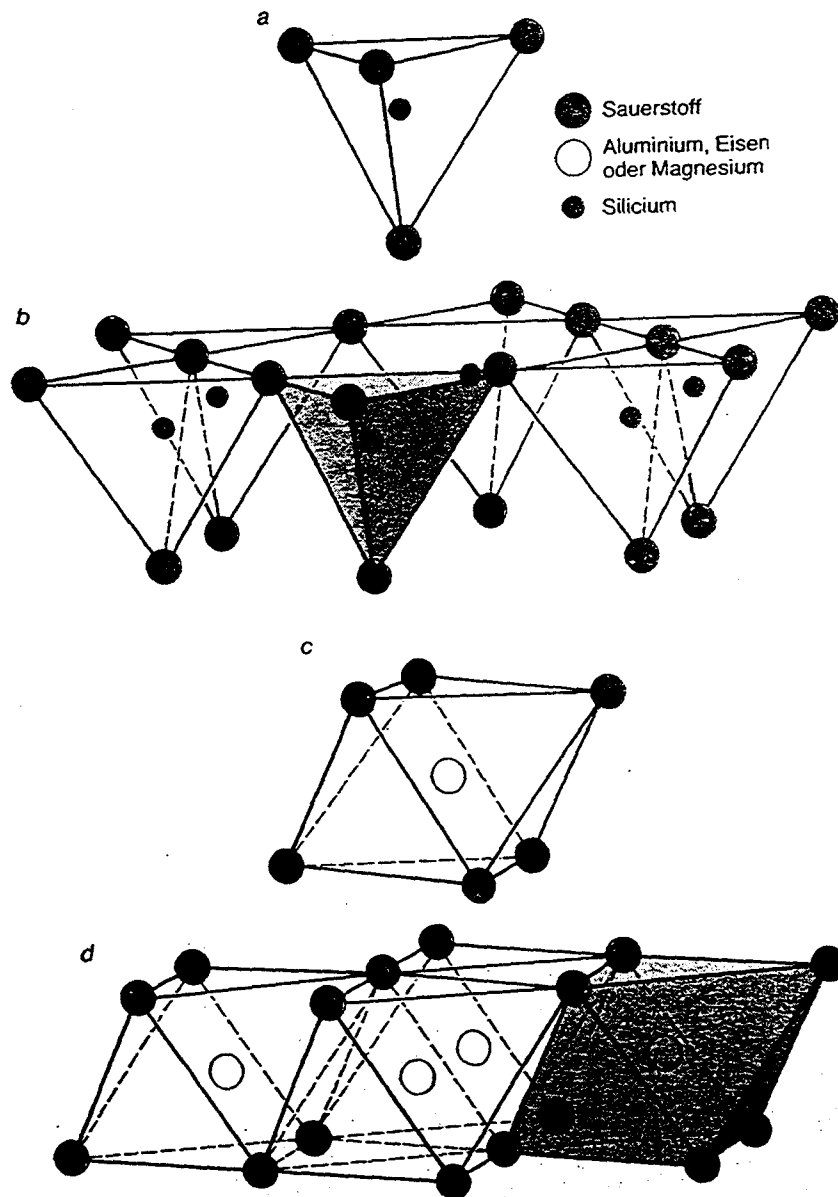
Quarz ist chemisch äußerst widerstandsfähig. Seine Löslichkeit in Wasser beträgt nur 2 - 5 mg/L [101]. Im Wasser gelöste organische Komponenten können die Löslichkeit des  $\text{SiO}_2$  aber erhöhen [101]. Mit Ausnahme von Flußsäure (HF) und siedenden Laugen ist Quarz resistent [97]. Verantwortlich für dieses Verhalten ist die hohe Si-O Bindungsenergie (ca. 440 kJ/mol [96]).

Die Oberfläche von Quarz (und anderen Modifikationen des Siliziumdioxids) ist mit OH-Gruppen abgesättigt [98]. Die Entstehung der OH-Gruppen geschieht in zwei Schritten. Zuerst muß ein Wassermolekül in der Nähe einer Si-O-Si Gruppe adsorbieren. Im zweiten Schritt wird die Si-O-Si Gruppe gespalten und durch das Sauerstoffatom des Wassers entsteht eine neue Si-O Bindung [102].

### *Tonminerale*

Tonminerale sind der Hauptbestandteil der Tone. Unter Ton versteht man die Bodenbestandteile, deren Korngrößen weniger als  $2 \mu\text{m}$  betragen [97,99,103,104,105].

Tonminerale entstehen als Verwitterungsprodukte von (meist vulkanischen) Gesteinen. Die Verwitterung wird durch den Einfluß von Wasser und Temperaturschwankungen verursacht (hydrothermale Umwandlung) [97,99,103,104,105,106]. Die Tonminerale setzen sich aus Schichten tetraedrisch und oktaedrisch angeordneter atomarer Bausteine zusammen. Die Tetraeder bestehen aus einem zentralen Siliziumion, das von vier Sauerstoffionen umgeben ist, die Oktaeder aus einem zentralen Aluminiumion, das von sechs Sauerstoffionen umgeben ist. Abbildung 2.21 zeigt den Aufbau der Tetraeder und Oktaeder und ihre Verknüpfung zu einheitlichen Schichten. Die Schichten, die aus Tetraeder und Oktaeder aufgebaut sind, lassen sich über gemeinsame Sauerstoffionen miteinander verbinden [103,104,105,106,107].



**Abbildung 2.21:** Aufbau von Silizium-Sauerstoff-Tetraedern (a), Aluminium-Sauerstoff-Oktaedern (c) und ihre Vernetzung zu Tetraeder- und Oktaeder-Schichten (b,d) [106]

Die Einteilung der Tonminerale kann nach unterschiedlichen Kriterien geschehen. Eine Unterteilung bezieht sich auf die Anordnung der Tetraeder (T)- und Oktaeder (O)-Schichten. So erhält man bei einer einfachen Wiederholung von Tetraeder- und Oktaeder-Schichten (TO TO TO ...) ein Zweischicht- oder auch 1:1-Tonmineral (z.B. Kaolinit). Wird eine Oktaeder-Schicht von zwei Tetraeder-Schichten umgeben (TOT

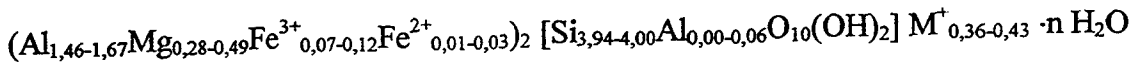
TOT TOT ...), spricht man von einem Dreischicht- bzw. 2:1-Tonmineral (z.B. Illite, Smektite). Vierschicht-Tonminerale entstehen, wenn sich zwischen den TOT-Lagen noch selbständige Oktaeder-Schichten einlagern (TOT O TOT O TOT O ...) (z.B. Chlorite). Die Schichtdicken einfacher Lagen betragen für Zweischicht-Tonminerale 0,7 nm, für Dreischicht-Tonminerale 1,0 nm und für Vierschicht-Tonminerale 1,4 nm [97,103,104]. Diese Angaben gelten aber nur für Tonminerale im trockenen Zustand. Wasser (bis zu 80 Volumen-%) kann in die Zwischenschichten von quellfähigen Tonmineralen eindringen, den Ton aufquellen und ihn dadurch wasserundurchlässig machen [97,103].

Der oben beschriebene Fall der Anordnung von Silizium- und Sauerstoffionen zu Tetraedern und von Aluminium- und Sauerstoffionen zu Oktaedern ist in der Natur praktisch nur bei Kaolinit gegeben. Häufiger findet man Substitutionen von Silizium durch Aluminium in der Tetraeder-Schicht und von Aluminiumionen durch Magnesium, Eisen, Titan oder anderen Ionen in der Oktaeder-Schicht [103,104,105,107]. Die Art der Substitutionen und die Anordnung der Tetraeder- und Oktaeder-Schichten bestimmen, um welches Tonmineral es sich handelt. Die Substitutionen sind außerdem dafür verantwortlich, daß das Tonmineral keine elektrisch neutrale, sondern eine negativ geladene Oberfläche besitzt. Um die negative Ladung auszugleichen, werden Kationen an der Oberfläche adsorbiert. Bei natürlichen Tonmineralen stammen diese Ionen meist aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkalielemente [103,104,107]. Diese Ionen lassen sich aber auch durch Metallionen (z.B. Schwermetalle wie Blei oder Cadmium) oder geladene organische Moleküle (z.B. Tenside oder Huminstoffe) an den Oberflächen austauschen [103,108].

Das Tonmineral, das in dieser Arbeit verwendet wird, ist Montmorillonit. Es gehört zur Klasse der Smektite und ist ein Dreischicht-Tonmineral. In der Tetraeder-Schicht können bis zu 1,5% der Siliziumionen durch Aluminiumionen ersetzt sein [97,105,107]. Die Oktaeder-Schicht enthält neben Aluminiumionen größere Mengen Magnesium (bis zu 22%), sowie Eisen ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) und auch geringe Mengen Titan, Zink, Chrom oder Kupfer [97,103,105,107].

Die schematische Struktur von Montmorillonit ist in Abbildung 2.22 dargestellt. Wegen der großen Unterschiede der Substitutionen je nach Fundort läßt sich keine allgemeingültige Formel für Montmorillonit angeben. Eine aus verschiedenen Literaturwerten [97,105,107] ermittelte Formel ist





Abweichungen der Zahlenwerte durch lokale Besonderheiten des Fundorts sind aber keine Seltenheit [103].  $\text{M}^{+}$  ist ein Zwischenschichtion. Es muß nicht unbedingt einwertig sein. Ist die Oberfläche homogen mit einer Ionensorte belegt, spricht man z.B. von Na- oder Ca-Montmorillonit.

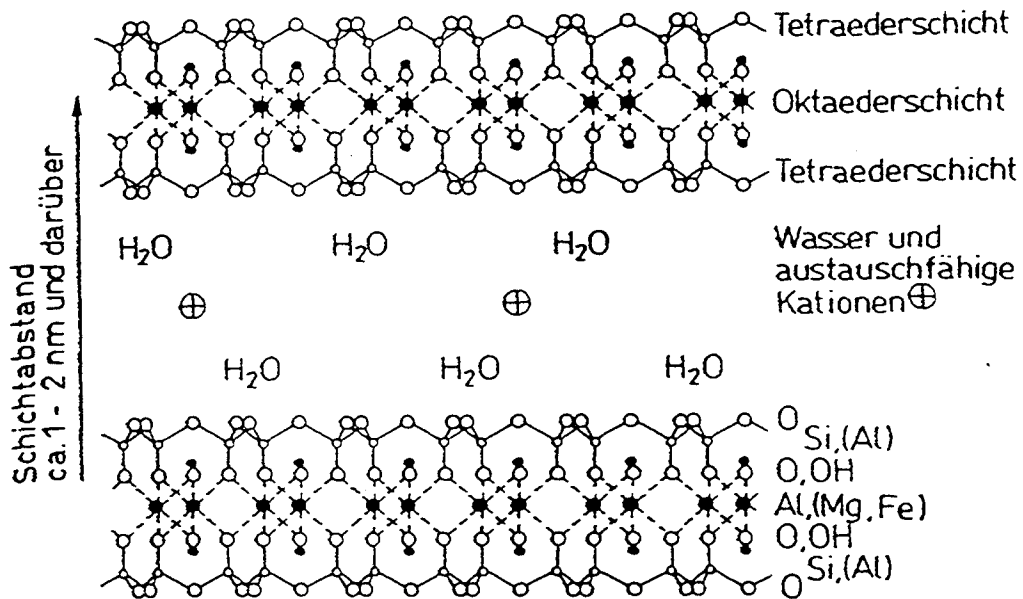


Abbildung 2.22: Idealisierte Darstellung des Montmorillonit-Schichtgitters [97]

### Graphit

Graphit ist eine stabile Modifikation von Kohlenstoff. Er besteht aus leicht gegeneinander zu verschiebenden Schichten. Die Schichten sind aus einem System von Sechsringen aufgebaut. Jedes Kohlenstoffatom ist mit drei anderen Kohlenstoffatomen der gleichen Schicht über  $\sigma$ -Bindungen verbunden. Da nur drei Bindungselektronen jedes Kohlenstoffatoms für diese Verknüpfung innerhalb einer Schicht benötigt werden, steht das vierte Valenzelektron (ein p-Elektron) zur Bildung einer zusätzlichen, nichtlokalisierten  $\pi$ -Bindung zur Verfügung [97,109]. Wären nur zwei Atome mit dieser Elektronenkonfiguration vorhanden, so würden die p-Elektronen in Wechselwirkung treten und zur Entstehung einer Doppelbindung beitragen [109]. Da aber innerhalb einer Schicht die p-Orbitale eines Atoms immer mit denen mehrerer anderer überlappen, bildet sich ein erweitertes  $\pi$ -Bindungssystem. Die Elektronen in diesem  $\pi$ -

Bindungssystem können sich frei durch die gesamte Schicht bewegen. Das verleiht Graphit eine gute elektrische Leitfähigkeit parallel zu den Schichtebenen [97,109].

Der spezifische Widerstand von Graphit ist mit ca.  $8 \text{ } \Omega\text{mm}^2/\text{m}$  zwar etwa zwei Größenordnungen höher als der derjenige meisten Metalle [100], trotzdem ist die elektrische Leitfähigkeit von Graphit hoch genug, um rastertunnelmikroskopische Untersuchungen problemlos durchführen zu können.

Die Schichten des Graphits sind nur schwach über van der Waals-Kräfte miteinander verbunden [97,109]. Der Abstand zwischen zwei Schichten beträgt  $0,335 \text{ nm}$  (Abstand A-E in Abb. 2.23) [97,109]. Er ist damit viel größer als der Abstand zweier Kohlenstoffatome einer Schicht ( $0,1415 \text{ nm}$ ; Abstand A-B in Abb. 2.23) [97,109]. Die Schichten sind so zueinander angeordnet, daß sich jedes zweite Kohlenstoffatom einer Schicht direkt über einem Kohlenstoffatom der darunterliegenden Schicht befindet [97]. Man unterscheidet hexagonalen und rhomboedrischen Graphit. Bei hexagonalem Graphit sind die Positionen der Kohlenstoffatome jeder zweiten Schicht identisch (Schichtfolge ABABAB...), bei rhomboedrischem Graphit ist es nur jede dritte (Schichtfolge ABCABCABC...). Die rhomboedrische läßt sich durch thermische Behandlung in die hexagonale Modifikation überführen [97].

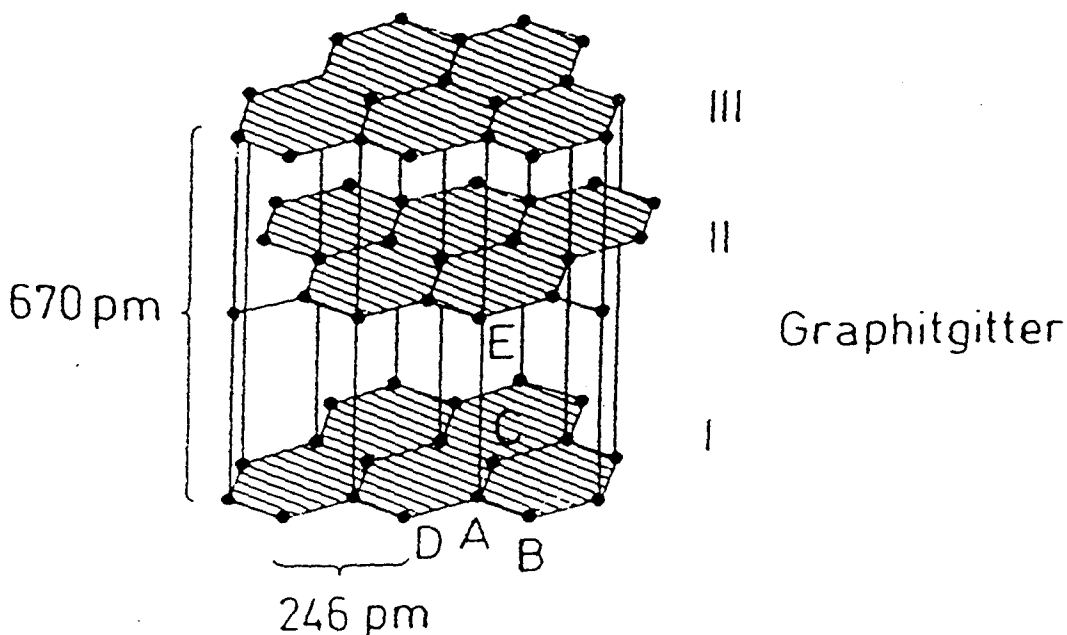


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung der Struktur von Graphit [97]

In der Natur findet man nur selten größere Graphitkristalle [97,99]. Daher benötigt man für die Rastertunnelmikroskopie künstlichen Graphit. Dabei ist der hochorientierte pyrolytische Graphit (HOPG) von besonderem Interesse. Er wird durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen von ca. 2000°C an glatten Oberflächen bei niedrigem Gasdruck gewonnen. Anschließend wird bei ca. 3000°C zusätzlich graphitiert. Die Kohlenstoffschichten, die sich auf der Oberfläche abscheiden, sind annähernd parallel zueinander ausgerichtet. Die Orientierung der Schichten wird durch Scherbeanspruchung bei mehr als 3000°C weiter verbessert [110].

HOPG besitzt eine Oberfläche, die extrem eben ist. Eigene Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop zeigen, daß Flächen von mehreren  $\mu\text{m}^2$  ohne atomare Stufen keine Seltenheit sind. Außerdem ist die Oberfläche des HOPG praktisch inert gegen die meisten Kontaminationen, die sich bei Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop als störend erweisen (z.B. Wasser). Im Gegensatz zu Metalloberflächen können Untersuchungen an HOPG an der normalen Atmosphäre durchgeführt werden. Auch unter diesen Bedingungen ist noch atomare Auflösung zu erreichen (Abb. 1.1). Daher ist HOPG ein gutes Trägermaterial für die Rastertunnelmikroskopie.

Betrachtet man HOPG als Substrat für Versuche zur Adsorption von Substanzen, so ist der wichtigste Unterschied gegenüber den oben beschriebenen Siliziumdioxidmodifikationen und den Tonmineralen, daß Graphit eine hydrophobe Oberfläche besitzt. Die Physisorption von polaren Molekülen an Graphit ist aber trotzdem möglich [111].

## **Kapitel 3: Experimenteller Teil**

### **3.1 Methoden**

In diesem Abschnitt erfolgt eine Beschreibung der Geräte, mit denen die mikroskopischen und spektroskopischen Messungen für diese Arbeit durchgeführt wurden. Zusätzlich wird in dem Abschnitt, der sich mit der oberflächenverstärkten Ramanstreuung befaßt, die Vorbereitung der Proben beschrieben. Wegen der großen Anzahl unterschiedlicher Proben und ihrer Zubereitung geschieht dies im Detail, wegen der besseren Übersicht, für die mikroskopischen Methoden erst in Kapitel 4.

#### **3.1.1 Das Rastertunnelmikroskop**

Das Rastertunnelmikroskop, mit dem die Messungen für diese Arbeit durchgeführt wurden, war ein Beetle-STM [112,113].

Die Spitze wird aus einem 0,25 mm starken Draht angefertigt, der aus einer Platin-Iridium Legierung (70% Pt, 30% Ir) besteht. Platin ist als Edelmetall gegenüber Oxidation resistent. Iridium wird Legierungen häufig hinzugefügt, um die Härte des Materials zu erhöhen.

Vor dem Einsetzen des Drahtes in den Spitzenhalter, wird er an einer mit feinem Sandpapier beschichteten, schnell rotierenden Scheibe angeschliffen. Nach dieser Behandlung eventuell noch vorhandene Grate werden, ebenfalls mit feinem Sandpapier, per Hand in Spitzenrichtung nachgeschliffen. Abschließend werden der Staub und sonstige Verunreinigungen mit einem dünnen Haarpinsel und Alkohol entfernt.

Die Qualität der Spitze wird durch die Messung einer HOPG-Probe (highly oriented pyrolytic graphite) überprüft. Dazu werden die oberen Schichten eines Graphitplättchens mit Klebeband entfernt, um eine saubere Oberfläche zu erhalten. Die Spitze ist gut, wenn sich die Struktur der hexagonal angeordneten Kohlenstoffatome der Graphitoberfläche abbilden läßt. Diese Kontrolle der Spitze wird auch jeweils vor und nach jedem Experiment vorgenommen.

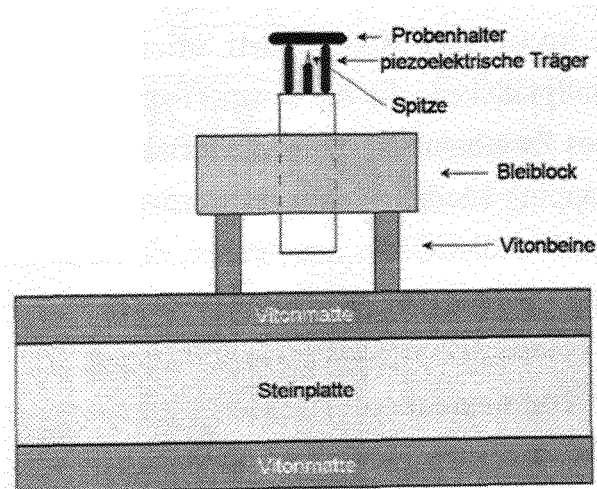
Die Probe liegt in einem Tripel-Helix-Probenhalter und wird mit einem dünnen Wolframplättchen gesichert [114]. Der Tripel-Helix-Probenhalter besteht im wesentlichen aus einem Ring, dessen Unterseite aus drei Rampen aufgebaut ist, von denen jede  $120^\circ$  des Kreises umfaßt. Während der Phase der Annäherung von Probe und Spitze, sowie der Messung, liegt jede der Rampen auf je einer kleinen Säule, die aus piezoelektrischen Elementen aufgebaut ist. In der Annäherungsphase bewegen sich die Säulen langsam in abfallender Richtung der Rampen (im Uhrzeigersinn). Da diese Bewegung langsam erfolgt, wird der Probenträger mitgeführt. Anschließend werden die Säulen schnell in die entgegengesetzte Richtung bewegt. Durch seine Trägheit verbleibt der Probenträger in der alten Position und fällt lediglich ein Stück nach unten. Die Geschwindigkeit, mit der sich Probe und Spitze annähern, läßt sich über die Wiederholungsrate dieses Prozesses steuern. Da die Probe zu Beginn sehr weit von der Spitze entfernt ist (ca. 1 mm) erfolgt die Annäherung zu Anfang sehr schnell. Sie wird optisch kontrolliert, indem man die Spitze und ihr in der Probenoberfläche gespiegeltes Bild beobachtet. Ist die Oberfläche nicht glatt genug, um ein Spiegelbild zu liefern, kann man auch den Schatten der Spitze auf der Probe betrachten. Wenn sich Spitze und Spiegelbild bzw. Schatten fast berühren, wird die Annäherungsgeschwindigkeit stark reduziert. Die Annäherungszyklen werden so lange fortgesetzt, bis die angelegte Spannung ausreicht, um den vorgegebenen Tunnelstrom (ca. 1 nA) zu erzeugen. Es ist zu beachten, daß sich die Angaben der Spannungswerte auf die Spitze beziehen. Die Probe ist geerdet.

Die Bildaufnahme erfolgt durch entsprechende Ansteuerung der piezoelektrischen Elemente der Säulen, die der Probe eine zeilenartige Bewegung über der Spitze ermöglicht. Das Gerät arbeitet im Constant Current Mode. Der Strom wird über eine Abstandsanpassung zwischen Probe und Spitze konstant gehalten. Diese erfolgt über ein entsprechendes piezoelektrisches Element in der Säule des Spitzenhalters.

Die größte mögliche Aufnahme beträgt  $510 \times 510 \text{ nm}^2$ . Die Seitenlänge der Aufnahmen kann jeweils um den Faktor 2 verkleinert werden. Die Bilder bestehen aus 512 Zeilen.

Auf einem Computermonitor erscheinen die Bilder in differentieller Aufnahmetechnik. Das ist die erste Ableitung einer topographischen Aufnahme. Über unterschiedliche Graustufen werden Steigungen hell und Gefälle dunkel dargestellt. Dadurch entsteht der Eindruck einer seitlich beleuchteten makroskopischen Fläche.

Um das Rastertunnelmikroskop vor störenden niederfrequenten Schwingungen (z.B. Schall, Gebäudeschwingungen, Schritte) zu schützen, steht es auf einem aus Betonsegmenten aufgebauten Wägetisch, auf dem dämpfende Kunststoffmatten (Viton) und eine massive Steinplatte liegen. Das Mikroskop ist zusätzlich noch in einen Bleiblock eingebettet, der auf dämpfenden Kunststoffbeinen steht (Abb. 3.1).



*Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des Rastertunnelmikroskops und der Schwingungsdämpfung*

Außerdem bildet das eigentliche Rastertunnelmikroskop (piezoelektrische Elemente, Spitze, Probe) eine sehr kleine, starre Einheit (wenige  $\text{cm}^3$ ). Dadurch liegen die Eigenfrequenzen dieses Systems im Bereich einiger kHz.

Der symmetrische Aufbau des Gerätes bietet einen guten Schutz gegen die Auswirkungen von Temperaturschwankungen. Eine temperaturbedingte Driftbewegung der Probe relativ zur Spitze kann vernachlässigt werden.

### 3.1.2 Das Rasterkraftmikroskop

Die rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen dieser Arbeit wurden mit einem Rastersondenmikroskop vom Typ NanoScope® III MMSPM (Multimode Scanning Probe Microscope) von Digital Instruments durchgeführt [115]. Alle Zusatzgeräte und das Zubehör wurden ebenfalls, sofern nicht anders erwähnt, von Digital Instruments bezogen.

Es werden zwei Arten von Spitzen verwendet, abhängig von der Mode, in der das Gerät betrieben wird. Im Contact-Mode finden Siliziumnitridspitzen Anwendung, die am Ende dünner Metallplättchen, die die Form eines Zweibeins besitzen, angebracht sind. Die Rückseite des Zweibeins ist mit einer reflektierenden Goldschicht bedampft. Die Spitzen, die im Tapping-Mode® verwendet werden, bestehen aus Silizium. Sie sind am Ende eines dünnen Metallstreifens angebracht, dessen Rückseite mit einer Silberschicht bedampft ist. Der Spitzenradius beträgt jeweils ca. 50 nm.

Das eigentliche Rasterkraftmikroskop besteht aus drei Komponenten: dem optischen Kopf, dem Scanner und der Basis (Abb. 3.2). Der optische Kopf beherbergt als wichtigste Teile die Spitze, eine Laserdiode (Leistung: max. 5mW; Wellenlänge: 670 nm) und einen Detektor in Form einer in vier Segmente unterteilten Photodiode. Der Laserstrahl wird auf die spiegelnde Rückseite des Metallstreifens gelenkt, der die Spitze trägt, und von dort in den Detektor reflektiert. Die Justierung erfolgt mit Hilfe von Mikrometerschrauben, mit denen man die Positionen der Spitze und des Detektors einstellen kann, sowie mit einem verstellbaren Umlenkspiegel, der zwischen Spitze und Detektor liegt.

Der Scanner trägt die Probe, die zuvor auf ein rundes Metallplättchen (Durchmesser: ca. 10 mm) geklebt wird. Das Plättchen wird auf einen magnetischen Zylinder gelagert, der piezoelektrische Elemente besitzt. Die piezoelektrischen Elemente ermöglichen die Bewegung der Probe (Rastern oder Verschieben) unter der Spitze in x-, y- und z-Richtung. In dem Scanner sind drei Mikrometerschrauben integriert, auf denen der optische Kopf sitzt. Sie werden benötigt, um die Höhe des optischen Kopfes über der Probe einzustellen.

Die Basis beinhaltet digitale Anzeigen, die die Position des Laserstrahls auf dem Detektor und die Gesamtenergie des auf die Photodiode fallenden Lichts angeben.

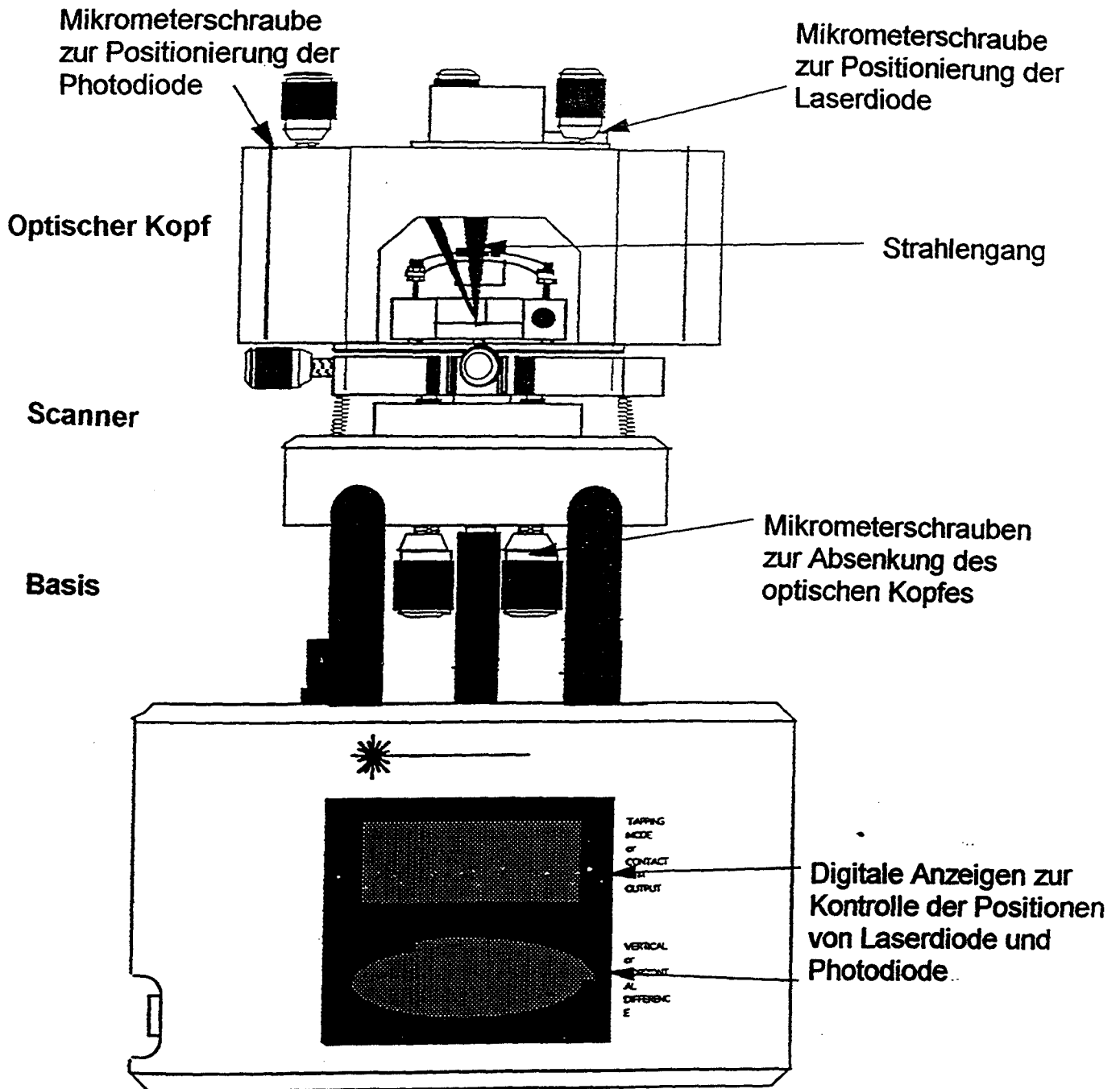


Abbildung 3.2: Aufbau des Rasterkraftmikroskops [nach 115]

Die Annäherung der Spitze an die Probe wird über eine Kamera, die die Probenoberfläche ca. 1000fach vergrößert auf einem Monitor abbildet, von oben kontrolliert. Die Kamera wird so eingestellt, daß die Oberfläche der Probe scharf abgebildet wird.



Die Entfernung der Spitze von der Probe kann so durch die zu- oder abnehmende Schärfe gut abgeschätzt werden.

Die hohe Vergrößerung auf dem Monitor ermöglicht außerdem die Wahl des Zieles auf der Probenoberfläche bis auf wenige  $\mu\text{m}$ . Das entsprechende Gebiet läßt sich mit zwei weiteren Mikrometerschrauben am optischen Kopf bezüglich der x- und y-Koordinaten einstellen.

Ist der Kontakt zwischen Spitze und Probe hergestellt, so beginnt das Abrastern der Oberfläche automatisch. Die maximale Größe des zu untersuchenden Gebiets beträgt  $14 \times 14 \mu\text{m}^2$ . Innerhalb dieses Gebietes können beliebige Ausschnitte mit ebenfalls frei wählbarer Größe gemessen werden. Die Aufnahmen werden während der Messung auf einem Monitor gezeigt und bestehen aus 256 Zeilen mit je 256 Bildpunkten (wahlweise auch  $128 \times 128$  oder  $512 \times 512$  Punkte). Wie schon bei den Aufnahmen des Rastertunnelmikroskops sind die Bilder, soweit in Kapitel 4.1.2 nicht anders erwähnt, differentiell (erste Ableitung der Topographie) dargestellt.

Der Zustand der Spitzen, einer der wichtigsten Faktoren für die Qualität der Aufnahmen, läßt sich zum einen dadurch überprüfen, daß man vor und nach jeder Messung Proben mit bekannter Oberflächenstruktur untersucht, um eine Beeinträchtigung der Ergebnisse durch Beschädigungen der Spitze während des Experiments auszuschliessen. Im Tapping-Mode® kann man die Spitze zusätzlich kontrollieren, indem man das Schwingungsspektrum der Spitze betrachtet. Eine neue Spitze besitzt in der Regel nur eine einzige Eigenfrequenz bei ca. 300 kHz. Ist die Spitze dagegen beschädigt oder haben sich Verunreinigungen abgelagert, so besitzt die Spitze meist viele weitere Eigenfrequenzen, deren Peaks jedoch weniger stark ausgeprägt sind.

Die Schwingungsdämpfung des Rasterkraftmikroskops erfolgt zum einen, wie beim Rastertunnelmikroskop, durch die geringe Größe des eigentlichen Geräts mit den entsprechend hohen Eigenfrequenzen des Aufbaus und zum anderen durch die Lagerung auf einer massiven Marmorplatte ( $20 \times 30 \times 5,5 \text{ cm}^3$ ), die mit Gummifüssen versehen auf einem Labortisch steht.

Für diese Arbeit werden der Contact- und der Tapping-Mode® verwendet. Im Contact-Mode werden neben topographischen Untersuchungen auch Reibungsmessungen durchgeführt.

### 3.1.3 Die oberflächenverstärkte Ramanstreuung

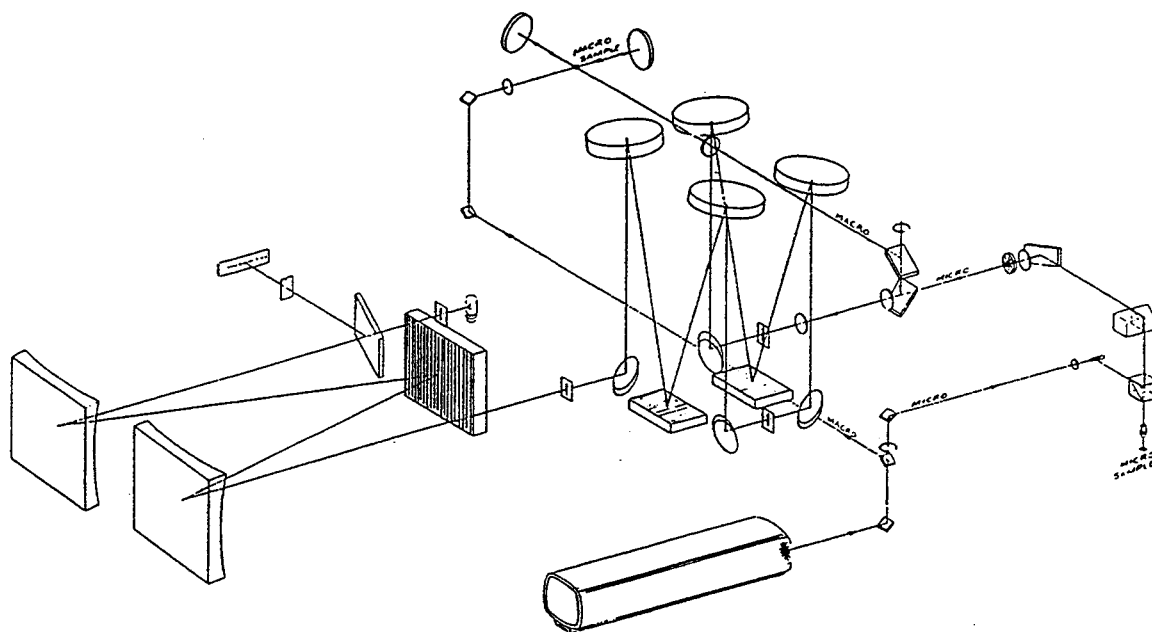
Die spektroskopischen Ergebnisse werden mit einer MikroRaman-Apparatur erzielt [116]. Die Lichtquelle ist ein Argonionen-Laser (Modell 2020-03; Spectra Physics). Die während der Messungen verwendete Wellenlänge beträgt 514,5 nm (grün), sofern in Kapitel 4 nicht anders angegeben. Diese Wellenlänge liefert, neben der Linie bei 488 nm (blau), die intensivste Emission dieses Lasertyps [117].

Nach dem Durchgang des Laserstrahls durch ein Amici-Prisma wird er von Plasmalinien befreit, indem er ein Blendensystem durchläuft. Anschließend gelangt der Laserstrahl durch ein Mikroskop (Olympus BH 2) auf die zu untersuchende Probe. Mit Hilfe des Mikroskops kann der Laserstrahl auf der Probenoberfläche auf ein Gebiet von nur wenigen  $\mu\text{m}^2$  fokussiert werden. Die Auswahl des Gebiets kann über eine in das Mikroskop integrierte CCD-Kamera auf einem Monitor kontrolliert werden. Die auf einem Stelltisch gelagerte Probe lässt sich in x- und y-Richtung relativ zum Mikroskop verschieben.

Das Licht, das von der Probe zurückgestreut wird, fällt wieder zurück in die Optik des Mikroskops und gelangt von dort in ein System von Monochromatoren. Die Monochromatoren sind Bestandteil einer MOLE<sup>®</sup> S 3000 Einheit (ISA/Yobin Yvon). Sie beinhaltet einen Doppelmonochromator (DHR 320), dessen Gitter 600 Furchen/mm besitzt und für die Ausblendung der Anregungswellenlänge (514,5 nm bzw. 488 nm) verantwortlich ist, und den Hauptmonochromator (HR 640), der die restliche Raman-Streustrahlung zerlegt und in den, aus einem Diodenarray bestehenden, Detektor leitet. Der Strahlenverlauf in der Apparatur ist in Abbildung 3.3 dargestellt

Bei der Messung kann ein Bereich von ca.  $1800\text{ cm}^{-1}$  des Spektrums aufgenommen werden. Dieser Wert ist abhängig von der Anregungswellenlänge.

Neben normalen Ramanspektren von polykristallinen Substanzen werden mit der oben beschriebenen Versuchsanordnung auch oberflächenverstärkte Ramanspektren aufgenommen. Als SERS-aktives Substrat dient dabei eine Silberelektrode (Metrohm), auf der das spannungsabhängige Adsorptionsverhalten nichtionischer Tenside untersucht werden kann. Sie besteht aus einem mit Teflon ummantelten Silberzylinder, dessen Durchmesser ca. 3 mm beträgt, und befindet sich in einer Teflonwanne mit einem Fassungsvermögen von ca. 1 ml. Über zusätzliche Öffnungen können



*Abbildung 3.3: Strahlenverlauf in der MOLE® S 3000 Einheit [116]  
(Neben der MikroRaman-Apparatur (MICRO) besitzt die Einheit auch noch einen Teil zur Messung von MakroRaman-Spektren (MACRO). Der Strahlenverlauf dieses Teils ist ebenfalls eingezeichnet, spielt aber für die Messungen dieser Arbeit keine Rolle)*

eine, aus einem Platindraht bestehende, Gegenelektrode und eine Kalomel-Referenzelektrode (Metrohm) in die Wanne eingeführt werden. Alle später erwähnten Spannungsangaben beziehen sich auf die Kalomel-Elektrode (SCE). Der Aufbau der elektrochemischen Zelle ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

Zur Durchführung und Kontrolle der elektrochemischen Prozesse ist dieser Aufbau an einen Verstärker (Modell 178), einen Potentiostaten (Modell 176), ein Coulombmeter (Modell 379) und einen Programmer (Modell 175) von Princeton Applied Research, sowie an einen X-Y-Schreiber (HP7004B; Hewlett Packard) angeschlossen. Abbildung 3.5 zeigt ein Blockschaltbild dieses Aufbaus.

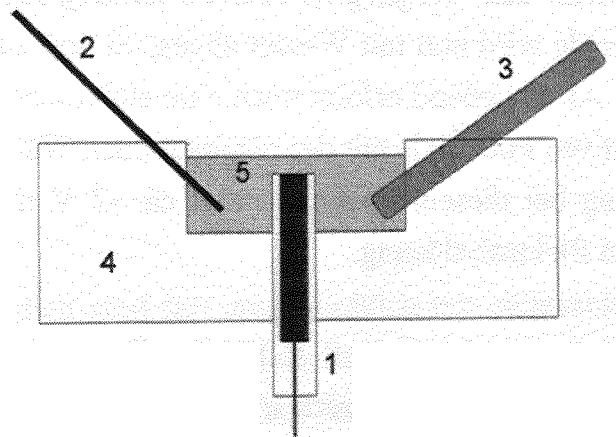


Abbildung 3.4: Aufbau der elektrochemischen Zelle  
 1: Arbeitselektrode (Teflonummantelte Silberelektrode);  
 2: Gegenelektrode (Platindraht); 3: Referenzelektrode  
 (Kalomel-Elektrode); 4: Teflonwanne; 5: Elektrolytlösung

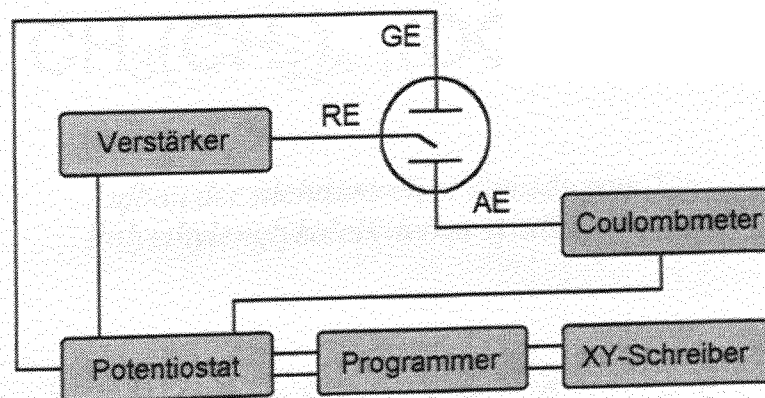


Abbildung 3.5: Blockschaltbild der elektrochemischen Einheit  
 (AE: Arbeitselektrode; GE: Gegenelektrode;  
 RE: Referenzelektrode)

Um bei jedem Versuch die gleichen Ausgangsbedingungen zu erhalten, wird die Silberelektrode zuvor mit Aluminiumoxidpaste (Bühler) poliert. Dies geschieht in zwei Schritten. Zuerst nimmt man Aluminiumoxid mit einer Partikelgröße von ca. 1  $\mu\text{m}$ , danach wiederholt man den Vorgang mit einer Partikelgröße von ca. 0,05  $\mu\text{m}$ . Die optisch glatte Elektrode wird nun mit Wasser abgespült und zusätzlich in einem Ultraschallbad gereinigt. Abschließend erfolgt noch eine elektrochemische Reinigung durch Anlegen eines negativen Potentials mit der resultierenden Wasserstoffentwicklung. Die anliegende Spannung bei diesem Prozeß beträgt ca. -2 V und ist abhängig von der jeweils verwendeten Elektrolytlösung.

Durch dieses Reinigungsverfahren soll sichergestellt werden, daß die Oberflächenstruktur der Elektrode bei jedem Versuch identisch ist und das sich weder Adsorbatreste vorheriger Versuche, noch Aluminiumoxidpartikel auf der Elektrode befinden.

### 3.2 Substanzen

Bei allen Versuchen, bei denen Wasser benötigt wird, wird sehr reines, deionisiertes Wasser verwendet [118,119].

#### 3.2.1 Tenside und Silane

##### *Tenside*

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind fast ausschließlich mit nichtionischen Tensiden erzielt worden. Sowohl im mikroskopischen, als auch im spektroskopischen Teil, fanden verschiedene Polyethylenglykolalkylether Anwendung. Der Aufbau dieser Tenside ist in Abbildung 3.6 dargestellt.  $n$  steht für die Anzahl der Kohlenstoffatome der hydrophoben Alkylkette und  $m$  für die Anzahl der Ethoxygruppen im hydrophilen Teil des Tensids. Im folgenden werden Tenside dieser Klasse mit  $C_nE_m$  bezeichnet. Abbildung 3.7 zeigt die berechnete Struktur von  $C_{12}E_5$ .

Die Tenside wurden von FLUKA bezogen.

### nichtionisches Tensid $C_nE_m$

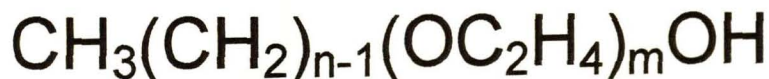


Abbildung 3.6: *Aufbau der nichtionischen Tenside vom Typ Polyethylenglykolalkylether ( $C_nE_m$ )*

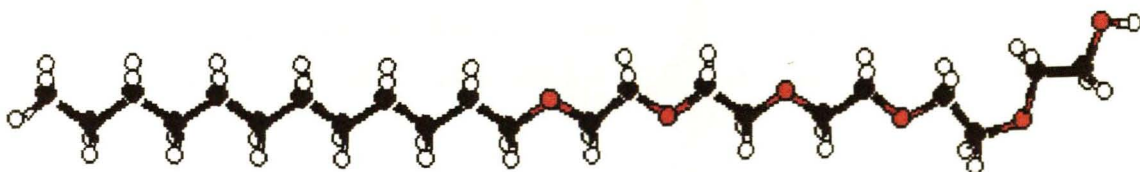


Abbildung 3.7: *Struktur des nichtionischen Tensids Pentaethylenglykoldodecylether ( $C_{12}E_5$ ) (berechnet nach MNDO/PM 3) (weiss: Wasserstoff; schwarz: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff)*

### Silane

Die Silanisierung der Quarz-, Cristobalit- und Quarzgutoberflächen wurde mit dem industriell genutzten Silan MEMO von HÜLS durchgeführt. Es handelt sich um ein Silan mit drei Methoxygruppen als siliziumfunktionelle Gruppen. Der Aufbau von MEMO ist in Abbildung 3.8, seine berechnete Struktur (nach der Umwandlung in Silanol) in Abbildung 3.9 dargestellt. Dieses Silan wird auch von anderen Unternehmen unter den Bezeichnungen A174 (Witco) und GF31 (Wacker) hergestellt.

### Silan MEMO



organofunktionelle Gruppe

siliziumfunktionelle Gruppen

Abbildung 3.8: Aufbau des Silans MEMO

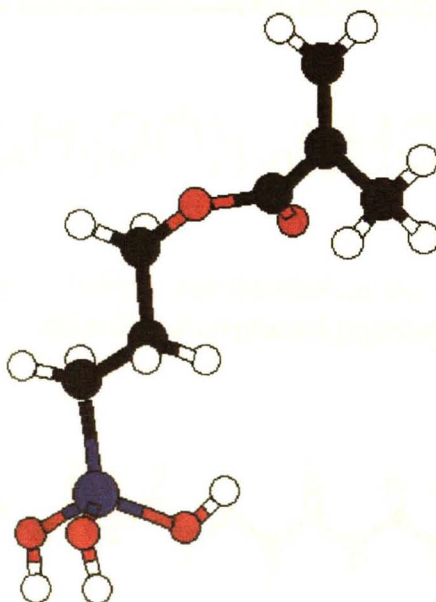


Abbildung 3.9: Struktur des Silans MEMO nach der Umwandlung in Silanol (berechnet nach MNDO/PM 3)  
(weiss: Wasserstoff; schwarz: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff; blau: Silizium)



### 3.2.2 Minerale

#### *Modifikationen von Siliziumdioxid*

In dieser Arbeit werden vier sandförmige Proben verwendet:

- Cristobalit
- sauberer Quarzsand aus einer natürlichen Lagerstätte
- Quarzsand aus einem basischen Boden

Diese Proben wurden von der Firma Quarzwerke GmbH (Frechen) bezogen. Der mittlere Teilchendurchmesser dieser Sande beträgt etwa 100  $\mu\text{m}$ .

- Quarzsand von MERCK

Mikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß seine Teilchengröße nicht merklich von derjenigen der ersten drei Sande abweicht.

Als fünftes Substrat wird Quarzglas (sehr reines Quarzglas) verwendet. Es wurde, wie die ersten drei Sande und alle silanisierten Proben, von der Quarzwerke GmbH bezogen.

Bei den mit Silan behandelten und unbehandelten Sanden der Quarzwerke GmbH handelt es sich um technische Produkte, die industriell eingesetzt werden. Die in dieser Arbeit angegebenen Silanbedeckungsgrade der Proben beziehen sich auf Herstellerangaben.

Um eine definierte Belegung der Quarzsande mit nichtionischen Tensiden zu erhalten, muß die BET-Oberfläche des Sandes bestimmt werden. Dieser Wert beträgt für alle Sande weniger als 0,1  $\text{m}^2/\text{g}$ . Kennt man den Platzbedarf des einzelnen Moleküls (z.B. ca. 75  $\text{\AA}^2$  für C12E5), kann man die Tensidmenge bestimmen, die zu definierten adsorbierten Mengen an der Oberfläche führt. Der Adsorptionsprozeß selbst verläuft in einer wässrigen Lösung, die eine bestimmte Menge Sand und eine entsprechende Menge Tensid enthält. Die Adsorption wird aber in der Regel nicht vollständig verlaufen, sondern es wird sich ein Gleichgewicht zwischen dem in der wässrigen Phase befindlichen Tensid und dem am Substrat adsorbierten Tensid einstellen. Die für einen bestimmten Bedeckungsgrad benötigte Tensidmenge, die der Lösung zugeführt werden muß, ist meistens größer als die Tensidmenge, die schließlich am Sand adsorbiert. Die erforderliche Tensidmenge kann anhand einer Adsorptionsisotherme bestimmt werden [120].



### *Montmorillonit*

Das Ausgangsmaterial für alle Versuche mit Montmorillonit war homoionischer Na-Montmorillonit. Es wurde aus Ca-Bentonit (Südchemie) durch Sedimentation und anschließende Aufarbeitung gewonnen.

Neben Na-Montmorillonit werden auch Proben untersucht, bei denen die Natriumionen auf der Oberfläche des Tonminerals ganz oder teilweise durch Schwermetallionen oder kationische Tenside ausgetauscht sind. Bei der Herstellung dieser Proben geht man prinzipiell so vor, wie es im vorherigen Abschnitt für die Adsorption von nichtionischen Tensiden an Quarzsand beschrieben wurde. Dabei muß aber berücksichtigt werden, daß die Adsorption hier über einen Kationenaustauschmechanismus verläuft. Für die adsorbierte Menge ist an Schichtsilikatoberflächen nicht der Platzbedarf des einzelnen Molekül- oder Metallions entscheidend, sondern die Anzahl der Ladungen, die auf der Oberfläche ausgetauscht werden (diese Aussage ist gültig, solange die Molekülionen eine gewisse Größe nicht überschreiten und sterische Effekte daher zu vernachlässigen sind).

Um homoionischen Pb- bzw. Cd-Montmorillonit zu erhalten, werden 0,4 g Na-Montmorillonit in 400 ml deionisiertem Wasser dispergiert. Für einen vollständigen Austausch der Ionen auf der Oberfläche werden den Suspensionen jeweils mehr als 10 ml 0,02 molare  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  bzw.  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  zugegeben (10ml dieser Lösungen enthalten eine äquivalente Menge an  $\text{Pb}^{2+}$  bzw.  $\text{Cd}^{2+}$ , um das  $\text{Na}^+$  auf der Montmorillonitoberfläche vollständig zu substituieren. Die Affinität von  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  zu Montmorillonit ist dabei so groß, daß die Substitution nahezu quantitativ verläuft [108]). Diese Suspension wird mehrere Stunden äquilibriert, damit sich ein Gleichgewicht einstellt. Soll der Austausch nur partiell sein, wird eine entsprechend geringere Menge an Schwermetallionen zugegeben.

Das analoge Verfahren wird zur Substitution der Na-Ionen durch die kationischen Tenside Didodecyldimethylammoniumbromid (DDDMAB) und Cetylpyridiniumchlorid (CPC) angewandt.

Für die Versuche, bei denen der Montmorillonit zu einem Pressling verarbeitet wird, wird die normale Tonfraktion (Partikelgröße:  $< 2 \mu\text{m}$ ) verwendet. Kolloidalen Montmorillonit erhält man, in dem man den Überstand einer zentrifugierten Montmorillonitsuspension nimmt. Durch das Zentrifugieren entsteht ein Teilchengrößengradient, da

die schweren Teilchen auf den Grund des Gefäßes absinken, während der Feinstanteil (Partikel mit Kantenlängen von  $< 20\text{-}60\text{ nm}$ ) noch im Überstand verbleibt.

### *Graphit*

Graphit wird in dieser Arbeit in zwei Formen verwendet. Als Standardsubstrat für die Versuche mit dem Rastertunnelmikroskop dient hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG). Dieses Material wurde in Form eines  $12 \times 12 \times 2\text{ mm}^3$  großen „Kristalls“ von Advanced Ceramics bezogen.

Bei der Anfertigung von Presslingen wird Graphitpulver (Partikelgröße:  $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ ) von Aldrich verwendet.

## **Kapitel 4: Ergebnisse und Diskussion**

### **4.1 Topographische Untersuchungen von Adsorbatstrukturen**

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse vorgestellt, die mit den abbildenden Methoden der Rastertunnel- und der Rasterkraftmikroskopie erzielt wurden. Im Gegensatz zu anderen hochauflösenden mikroskopischen Verfahren erfordern diese Methoden kein Vakuum während der Messung. Auch die Aufbringung einer leitfähigen Metallschicht auf die Probenoberfläche, deren Höhe die einer Monoschicht adsorbierten Tensids oder Silans bei weitem übertrifft und daher jegliche Information über die Struktur des Adsorbats vernichtet, entfällt. Dadurch wird es möglich, Adsorbatstrukturen in-situ zu untersuchen.

#### **4.1.1 Rastertunnelmikroskopie**

In den Abschnitten 2.1.1 und 3.1.1 wurde darauf hingewiesen, daß Proben, deren Oberfläche mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht werden soll, elektrisch leitfähig sein müssen. Für das Graphit-Substrat ist diese Bedingung erfüllt. Im Fall der Untersuchung von Adsorbatstrukturen ist die Spitze des Mikroskops aber nicht nur durch eine ca. 1 nm dicke Luft- bzw. Vakuumschicht von der Probenoberfläche getrennt. Das Adsorbat selbst stellt eine zusätzliche Barriere in Form einer bis zu 1 nm dicken Schicht eines schlecht- oder sogar nichtleitenden Materials dar, die die Elektronen überwinden müssen, um einen für die Messung ausreichenden Tunnelstrom zu erzeugen. Es muß daher zuerst geprüft werden, ob die Aufnahme solcher Systeme überhaupt möglich ist.

##### **4.1.1.1 Untersuchung von Adsorbatstrukturen auf HOPG**

Eine Vielzahl von Adsorbat/Substrat-Systemen wurde bisher erfolgreich mit Rastertunnelmikroskopen untersucht. Die häufigsten in der Literatur beschriebenen Messungen beziehen sich auf die Adsorption von Metallen [121,122,123,124,125,126] in Form von Adatomen, Clustern oder Filmen, sowie auf die Adsorption organischer Substanzen [18,19,20,21,127,128,129,130]. Neben definierten Metallkristalloberflächen werden meist Substrate aus HOPG verwendet.

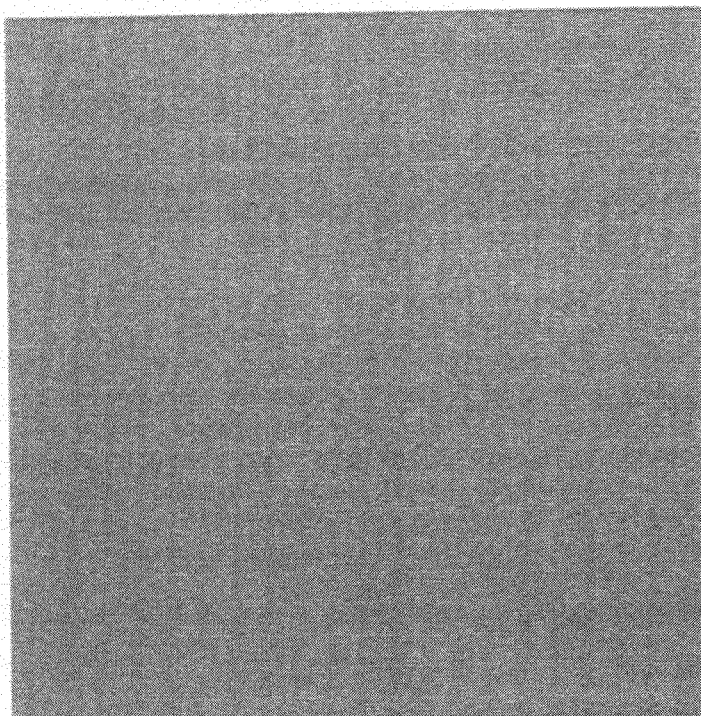
Um zu zeigen, daß die Aufnahme von Monoschichten adsorbierter Moleküle mit dem für diese Arbeit eingesetzten Rastertunnelmikroskop möglich ist, wählt man ein System, dessen Verhalten bekannt ist. Langkettige Alkohole eignen sich dazu gut [130,131]. Im folgenden wird die Adsorption von Dekanol an HOPG betrachtet.

Zu 1 ml Aceton werden 100 µl Dekanol gegeben. Die Flüssigkeiten sind schlecht mischbar und befinden sich nach Schütteln nur für wenige Sekunden in einem „homogenen“ Zustand (es bildet sich eine Emulsion mit geringer Stabilität), bevor wieder eine sichtbare Entmischung stattfindet. Im „homogenen“ Zustand werden mit einer Eppendorf-Pipette 50 µl der Flüssigkeit entnommen und ein kleiner Tropfen ( $< 5$  µl) schnell auf eine frisch gespaltene Graphitfläche des HOPG- Stückes aufgebracht. Die Oberflächenspannung ist gering, das Aceton/Dekanol-Gemisch spreitet gut. Nach wenigen Sekunden ist die Flüssigkeit verdunstet.

Mit dem Rastertunnelmikroskop findet man auf den belegten ebenen Graphitflächen regelmäßige Strukturen. Es handelt sich dabei um parallele Streifen, deren Breite einheitlich ca. 3 nm beträgt. Die Länge der Streifen beträgt mehrere hundert Nanometer. Die exakte Bestimmung der Länge ist nicht möglich, da die maximale Seitenlänge einer Aufnahme 510 nm nicht übersteigt.

Es kann ausgeschlossen werden, daß es sich bei diesen Strukturen um Artefakte handelt. Wird der Winkel, unter dem man das Gebiet abrastert, geändert, so dreht sich die Struktur mit. Ein Fehler des Gerätes liegt somit nicht vor. Ein Fehler in der Struktur des HOPG (z.B. eine Verdrehung der oberen Graphitlagen relativ zueinander) kommt für die Bildung des streifenförmigen Musters ebenfalls nicht in Frage. Die Strukturen stellen adsorbiertes Dekanol dar.

Abbildung 4.1 zeigt einen Ausschnitt der mit Dekanol belegten HOPG-Oberfläche. Die Seitenlänge der Aufnahme beträgt 58,2 nm. Die Aufnahme erfolgte bei einer Spannung von 800 mV und einer konstanten Tunnelstromstärke von 0,8 nA. Der Kontrast der Graustufen ist relativ schwach. Um ihn optimal auszunutzen, wählt man die Scanrichtung senkrecht zu den Streifen. Die Streifen haben eine Breite von 2,65 nm und sind fast linear ausgerichtet. Sie bestehen aus einem breiten grauen Abschnitt, der sich in der Mitte leicht abdunkelt, und werden durch dünne dunkle äußere Streifen begrenzt.

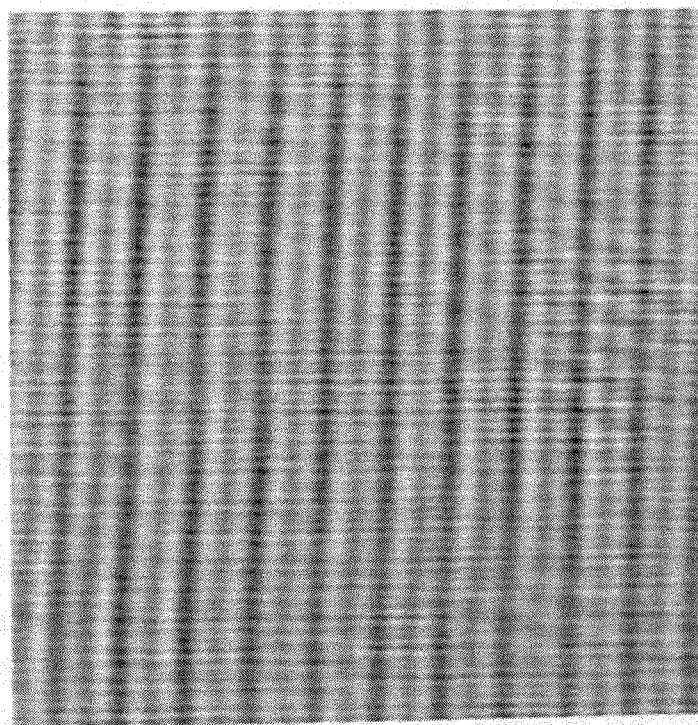


*Abbildung 4.1: STM-Aufnahme der geordneten Struktur von Dekanol auf HOPG  
Aufnahmeparameter: 800 mV/ 0,8 nA  
(Bildgröße:  $58,2 \times 58,2 \text{ nm}^2$ )*

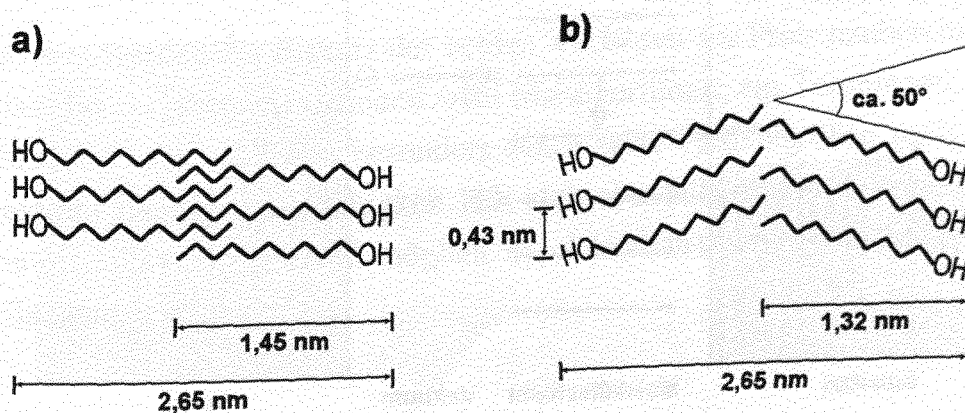
Die Strukturen werden deutlicher, nachdem eine Fourier-Transformation an der Aufnahme durchgeführt wird. Die Fourier-Transformation dient dazu, periodische Strukturen besser hervorzuheben und das Rauschen zu unterdrücken.

Das Ergebnis einer Aufnahme, an der eine Fourier-Transformation durchgeführt wurde, ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Es handelt sich um einen vergrößerten Ausschnitt der Aufnahme von Abbildung 4.1. Seine Seitenlänge beträgt 29,1 nm. Der Kontrast ist besser, die Abgrenzungen der Streifen und besonders die dunklere Linie innerhalb der Streifen sind deutlicher zu erkennen.

Die Länge eines Dekanolmoleküls beträgt ca. 1,45 nm. Um die Struktur der Streifen zu erzeugen, müssen sich die Moleküle teilweise überlappen (Abb. 4.3a) oder verwinkelt angeordnet sein (Abb. 4.3b). Die genaue Struktur lässt sich anhand der Abbildung 4.2 nicht bestimmen. Es fallen aber regelmäßige helle Linien auf, die senkrecht zu den Streifen laufen. Der Abstand dieser Linien voneinander beträgt ca. 0,43 nm. Das entspricht etwa dem Wert, den man für den Molekülabstand von Alkanen oder langkettigen Alkoholen in einer zweidimensionalen Anordnung erwartet [131]. Wenn die



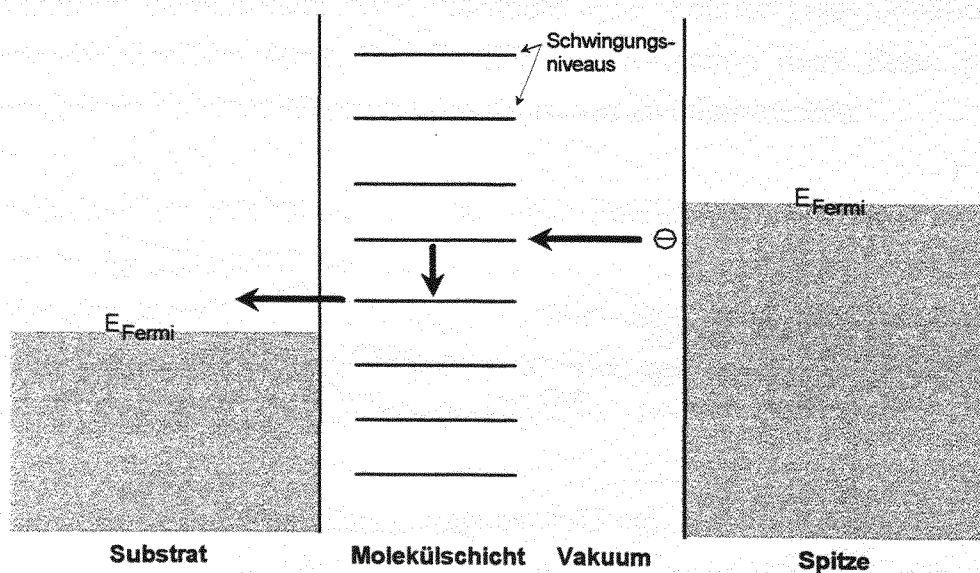
**Abbildung 4.2:** STM-Aufnahme der geordneten Struktur von Dekanol auf HOPG  
Vergrößerter und Fouriertransformierter Ausschnitt von  
Abbildung 4.1  
(Helle horizontale Streifen zwischen zwei vertikalen dunklen  
Zonen stellen Dekanolmoleküle dar)  
(Bildgröße:  $29,1 \times 29,1 \text{ nm}^2$ )



**Abbildung 4.3:** Zweidimensionale Anordnung von Dekanolmolekülen auf HOPG  
a) lineare Anordnung mit teilweise überlappenden Ketten  
b) angewinkelte Anordnung

Moleküle aber so dicht liegen, dürfen sie sich mit ihren Ketten nicht überlappen, sondern müssen einen Winkel zueinander einnehmen. Dieser Winkel beträgt ca.  $50^\circ$  (Abb. 4.3b). Eine Überlagerung der Alkylketten in der Höhe ist unwahrscheinlich, da die Ketten eine große Affinität zu den Kohlenstoffatomen des Graphitgitters des Substrats besitzen.

Das es möglich ist, mit dem Rastertunnelmikroskop Aufnahmen von Oberflächen zu erhalten, die mit einer Schicht aus nichtleitendem Material bedeckt sind, läßt sich begründen, wenn man berücksichtigt, daß die organischen Substanzen zwar als Festkörper oder als Lösung keine elektrische Leitfähigkeit besitzen, in den hier beschriebenen Fällen aber nur als monomolekulare Schicht vorliegen, die eine Höhe von wenigen Ångström hat. Diese dünne Schicht hat weniger die Wirkung eines Isolators, sondern führt lediglich zu einem geringen Energieverlust der Elektronen während des Tunnelns. Grund für den Energieverlust ist die Anregung von Molekülschwingungen [26] (Abb. 4.4). Diesen Prozeß bezeichnet man als inelastisches Tunneln. Eine Reduzierung der Intensität des Tunnelstroms liegt deutlich unter 1% und kann praktisch vernachlässigt werden [26].



**Abbildung 4.4:** *Inelastisches Tunneln*  
*Die Elektronen verlieren beim Tunneln durch Anregung von Molekülschwingungen im Adsorbat Energie*

Auch wenn es nicht gelingt, die atomare Struktur der Moleküle aufzulösen, so ist es doch möglich, die Gesamtstruktur der adsorbierten Molekülschicht mit dem für diese Arbeit verwendeten Rastertunnelmikroskop sichtbar zu machen.

#### 4.1.1.2 Untersuchung von Montmorillonit

Verschiedene Mineraloberflächen sind schon mit Rastertunnelmikroskopen untersucht worden. Meistens handelt es sich dabei um Minerale, die eine gute elektrische Leitfähigkeit besitzen, wie Molybdänglanz (Molybdänit, Molybdändisulfid;  $\text{MoS}_2$ ) [132,133], Bleiglanz (Galenit, Bleisulfid;  $\text{PbS}$ ) [134], Pyrit (Schwefelkies, Eisenkies;  $\text{FeS}_2$ ) [134,135,136] oder Magnetit (Magnet Eisenstein;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [137].

Aber auch Oberflächen von Mineralen, die eine extrem niedrige elektrische Leitfähigkeit besitzen, sind schon mit Rastertunnelmikroskopen aufgenommen worden [138]. In diesen Fällen kommt der Probenzubereitung eine besondere Bedeutung zu, da ein Weg gefunden werden muß, die Probe ausreichend leitfähig zu machen. Dies geschieht durch die Kombination des zu untersuchenden Materials mit einem elektrischen Leiter. Eine Möglichkeit besteht in der Aufbringung kleiner Partikel des Minerals auf ein leitfähiges Substrat. Eine weitere Möglichkeit ist die Mischung des Minerals mit einem leitfähigen Material in Pulverform und der anschließenden Fertigung eines Presslings.

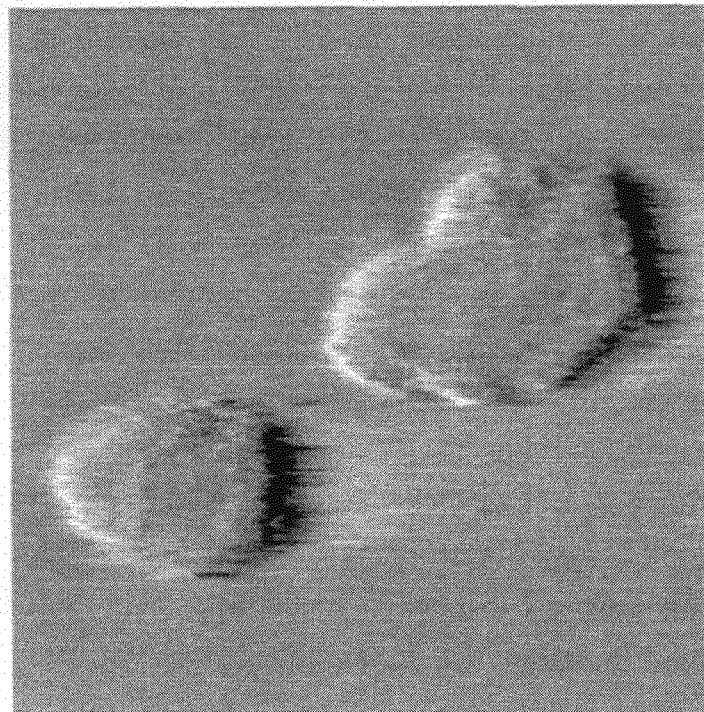
Im folgenden werden der Einsatz der beiden Verfahren zur Probenzubereitung und die Ergebnisse beschrieben. Als Mineral wird Montmorillonit, ein Tonmineral, verwendet. Es ist für die Untersuchungen besonders durch seine Partikelgrößen geeignet. Wegen seiner extrem niedrigen Leitfähigkeit läßt sich ebenfalls überprüfen, ob es mit dem Rastertunnelmikroskop generell möglich ist, Adsorbatstrukturen an beliebigen Mineraloberflächen zu sehen.

#### *Kolloidaler Montmorillonit auf HOPG*

Ein kleiner Tropfen (ca. 10  $\mu\text{l}$ ) einer stark verdünnten, wässrigen Suspension kolloidalen Pb-Montmorillonits (ca. 170 mg/l) wird auf eine frisch gespaltene HOPG-Oberfläche aufgebracht. Nachdem das Wasser verdunstet ist, beginnen die mikroskopischen Untersuchungen.

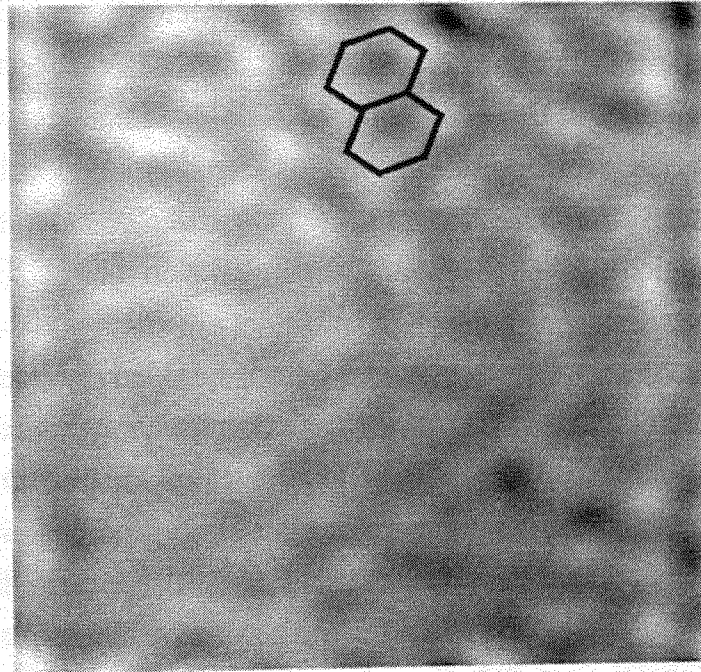


Auf den großen, ebenen Graphitflächen liegen häufig flache Partikel, deren Durchmesser meist zwischen 10 und 30 nm betragen. Seltener findet man Partikel mit Durchmessern bis zu 60 nm. Die Partikel haben keine feste Bindung zum Substrat und lassen sich teilweise während der Messung sehr leicht verschieben. Die Gefahr des Wegschiebens läßt sich reduzieren, in dem die Spannung, die zwischen der Probe und der Spitze angelegt wird, hoch eingestellt wird, und die Intensität des Tunnelstroms niedrig. Dadurch vergrößert sich der Abstand der Spitze von der Probe.

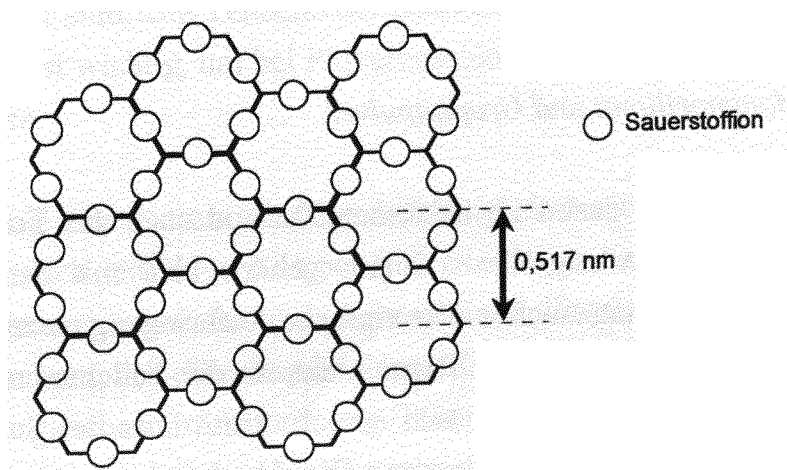


*Abbildung 4.5*      *STM-Aufnahme kolloidaler Montmorillonitpartikel auf HOPG*  
*Aufnahmeparameter: 800 mV/ 2 nA*  
*(Bildgröße: 51,5 × 51,5 nm<sup>2</sup>)*

In Abbildung 4.5 sieht man zwei der beschriebenen flachen Partikel. Die Aufnahme hat eine Seitenlänge von 51,5 nm. Während der Messung lag eine Spannung von 800 mV an und der Tunnelstrom wurde auf 2 nA eingestellt. Die Abmessungen des kleineren Partikels (links unten) betragen 15 nm × 12,4 nm, die des größeren 22,8 nm × 18,2 nm.



**Abbildung 4.6:** *STM-Aufnahme von Montmorillonit  
Vergrößerter und Fouriertransformierter Ausschnitt von  
Abbildung 4.5  
(Bildgröße:  $4,1 \times 4,1 \text{ nm}^2$ )  
In der Mitte der oberen Bildhälfte ist die hexagonale  
Oberflächenstruktur von Montmorillonit eingezeichnet*



**Abbildung 4.7:** *Schematische Darstellung der Basisfläche von  
Montmorillonit (von oben betrachtet)  
(Erläuterungen siehe Text)*

Das es sich bei diesen Partikeln wirklich um kolloidalen Montmorillonit handelt, zeigt Abbildung 4.6. Es handelt sich dabei um eine Ausschnittvergrößerung der Oberfläche des rechten oberen Partikels der Abbildung 4.5. Die Seitenlänge der Aufnahme beträgt 4,1 nm. Eine zusätzlich durchgeführte Fourier-Transformation hebt die periodischen Strukturen der Oberfläche besser hervor. Obwohl die Kontraste deutlich schwächer sind, als bei vergleichbar behandelten Aufnahmen von HOPG (Abb. 1.1) ist eine Periodizität doch deutlich zu erkennen. Man findet eine hexagonale Struktur. Der Abstand zweier benachbarter dunkler Stellen (diese dunklen Stellen sind die „leeren“ Zentren der aus den Sauerstoffionen an der Oberfläche gebildeten Sechsecke; bei diesen Löchern fließt kein Tunnelstrom) beträgt ca. 0,52 nm. Dies entspricht dem erwarteten Ergebnis für die Aufnahme einer Montmorillonit Basisfläche. Die hexagonale Struktur kommt durch die Anordnung der  $\text{SiO}_4$ -Gruppen in der Tetraederschicht zustande (Abb. 4.7). Die Kreise stehen für die Sauerstoffionen, die sich direkt an der Oberfläche befinden. An den Schnittpunkten der Linien befinden sich, unterhalb der Ebene der Sauerstoffionen, die Siliziumionen. Unter jedem Siliziumion liegt das vierte Sauerstoffion einer Gruppe. Es stellt die Verbindung zur Oktaederschicht dar. Der Abstand der Zentren zweier Sechsecke beträgt 0,517 nm [105].

Die Höhe der Partikel läßt sich nicht genau bestimmen. Da die Partikel aber kolloidal sind und aus einer sehr verdünnten Suspension stammen, ist davon auszugehen, daß es sich meist um einfache Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder Schichten handelt. Die Dicke einer TOT-Schicht beträgt etwa 1 nm.

### *Pressling aus Montmorillonit und Graphitpulver*

Pulverförmige Proben, zu denen im trockenen Zustand auch das Tonmineral Montmorillonit mit seiner Partikelgröße  $< 2 \mu\text{m}$  gehört, sind mit dem Rastertunnelmikroskop nur schwer zu untersuchen. Die einfache Aufbringung einzelner Partikel auf ein leitfähiges Substrat genügt in der Regel nicht, da die Teilchen zu groß sind und leicht während der Messung von der sich nur ca. 1 nm über der Substratoberfläche bewegendes Spitze weggeschoben werden. Die Untersuchung als Pulver scheidet ebenfalls aus, da die Probe in diesem Zustand mechanisch zu instabil ist. Die Instabilität in diesen beiden Fällen ist auf die zu geringe Haftung der Partikel untereinander bzw. mit dem Substrat zurückzuführen.

Die Haftung der Partikel kann erhöht werden, wenn das Pulver zusammengepresst wird. Der Druck, mit dem das geschieht, muß hoch genug sein, um eine stabile Probe mit einer möglichst glatten Oberfläche zu erzeugen, darf andererseits aber nicht so hoch sein, daß die innere Struktur der Partikel verändert wird. Diese Bedingungen werden meist von handelsüblichen, hydraulischen Pressen zur Herstellung von KBr-Presslingen für die IR-Spektroskopie gut erfüllt.

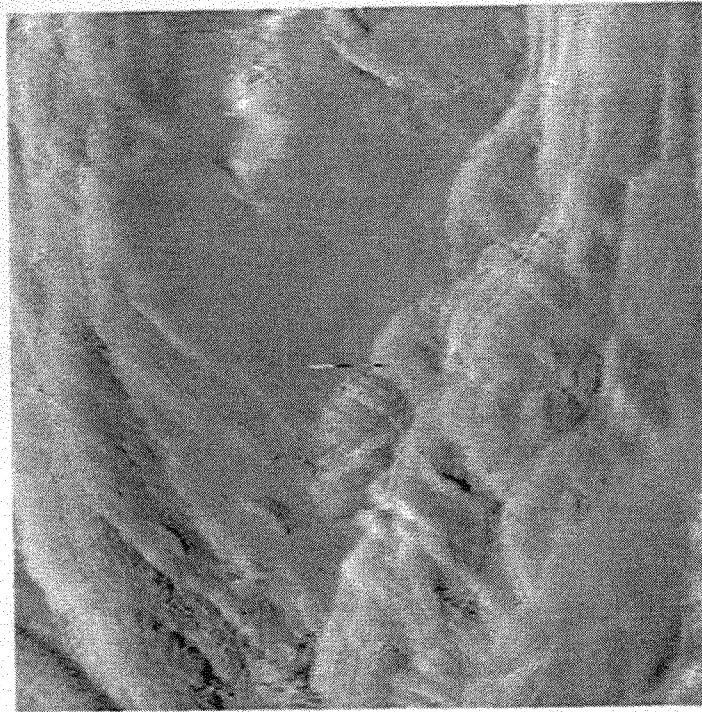
Versuche mit Graphitpulver zeigen, daß diese Methode der Zubereitung pulverförmiger Proben für die Rastertunnelmikroskopie geeignet ist. 0,25 g Graphitpulver, dessen Partikel Durchmesser von 1-2  $\mu\text{m}$  besitzen, werden in einer hydraulischen Presse bei einem Druck von ca.  $5 \times 10^7$  Pa zu einem Pressling mit 13 mm Durchmesser verarbeitet. Der Stempel der Presse besitzt eine polierte Druckfläche aus nicht-rostendem Stahl. Der Pressling erhält dadurch eine glatte, schwach spiegelnde Oberfläche. Die Probe besitzt eine hohe mechanische Stabilität und läßt sich gut mit dem Rastertunnelmikroskop untersuchen.

Abbildung 4.8 zeigt eine Übersichtsaufnahme der Oberfläche des Graphitpresslings. Die Seitenlänge der Aufnahme beträgt 465 nm. Die Spannung, bei der die Messung durchgeführt wurde, betrug 800 mV, die Intensität des Tunnelstroms 2 nA. Man erkennt, daß der größte Teil der Oberfläche aus Graphitplateaus besteht. Die Graphitschichten haben die Tendenz, sich unter Druck parallel zur Oberfläche auszurichten [139]. An den Ebenen sind hochauflösende Aufnahmen möglich, die mit denen an HOPG vergleichbar sind. Die Tendenz der parallelen Anordnung der Basisflächen zur Probenoberfläche ist wichtig, um bei Pulvermischungen einzelne Komponenten identifizieren zu können.

Da Montmorillonit eine extrem niedrige Leitfähigkeit besitzt, ist es notwendig, dem Pulver eine elektrisch leitfähige Komponente zuzufügen, um eine Probe zu erhalten, die sich für Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop eignet. Dies geschieht durch die Beimischung des eben beschriebenen Graphitpulvers. Die Ausmaße der Partikel sind von der gleichen Größenordnung (Montmorillonit:  $< 2 \mu\text{m}$ ; Graphit: 1-2  $\mu\text{m}$ ). Die Herstellung homogener Pulvermischungen ist somit problemlos möglich.

Das optimale Mischungsverhältnis erhält man aus der Bedingung, daß man zum einen eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit der Probe benötigt, für die das Graphitpulver verantwortlich ist, zum anderen einen möglichst hohen Anteil Montmorillonitpulver wählt, um die Untersuchung der Mineraloberfläche effektiv gestalten zu kön-

nen. Denn je größer der Anteil des Montmorillonits an der Pulvermischung ist, desto höher ist auch der Anteil der Oberfläche, der aus dem Tonmineral besteht. Es muß also der niedrigste Massenanteil des Graphitpulvers herausgefunden werden, bei dem noch ein konstanter Tunnelstrom fließt, also gute Aufnahmen möglich sind.



*Abbildung 4.8: STM-Aufnahme eines Graphitpresslings  
Aufnahmeparameter: 800 mV/ 2 nA  
(Bildgröße:  $465 \times 465 \text{ nm}^2$ )*

Systematische Untersuchungen an Presslingen, deren Masse zwischen 0,15 und 0,25 g liegt und die bei Drücken von  $4,5$  bis  $7 \times 10^7$  Pa hergestellt werden, zeigen, daß die untere Grenze des Massenanteils an Graphitpulver bei ca. 15% liegt. Zeitweise treten aber auch hier schon Störungen bei der Messung auf, so daß für die Reihenuntersuchungen des Montmorillonits ein Graphitmassenanteil von 20% gewählt wird.

Es gelingt, bei den auf diese Weise hergestellten Presslingen, Basisflächen von Montmorillonit zu identifizieren. Die in Abbildung 4.9 dargestellte Oberfläche ist Teil eines Presslings, der aus einer homogenen Mischung von 0,2 g Na-Montmorillonitpulver und 0,05 g Graphitpulver bei einem Druck von  $4,5 \times 10^7$  Pa gefertigt wurde. Die Seitenlänge der Aufnahme beträgt 29,1 nm. Die Messung wurde bei einer Spannung von 800 mV und einer Tunnelstromstärke von 2 nA durchgeführt. Man erkennt eine fast  $900 \text{ nm}^2$  große Ebene, die eine regelmäßige Struktur aufweist. Daß es sich um Mont-



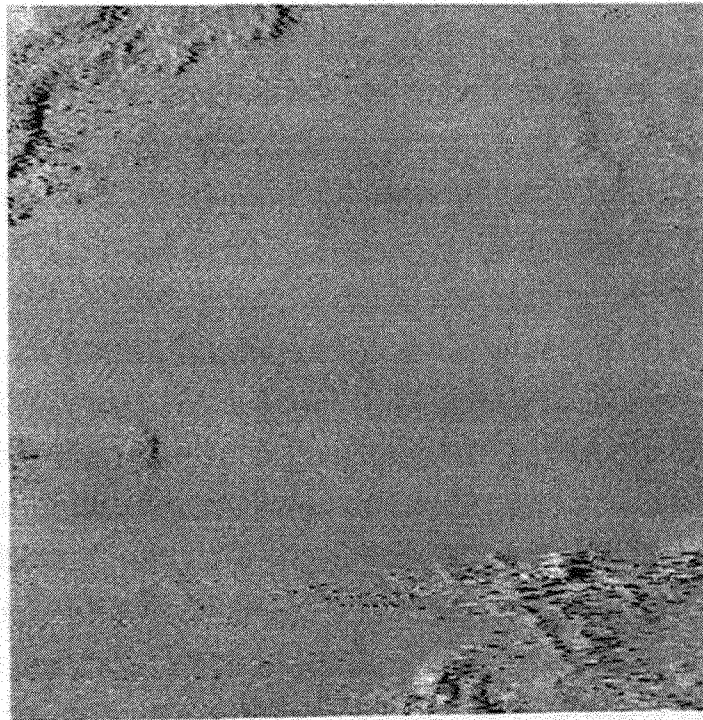


Abbildung 4.9: STM-Aufnahme eines Presslings aus Montmorillonit- und Graphitpulver  
 Aufnahmeparameter: 800 mV/ 2 nA  
 (Bildgröße:  $29,1 \times 29,1 \text{ nm}^2$ )

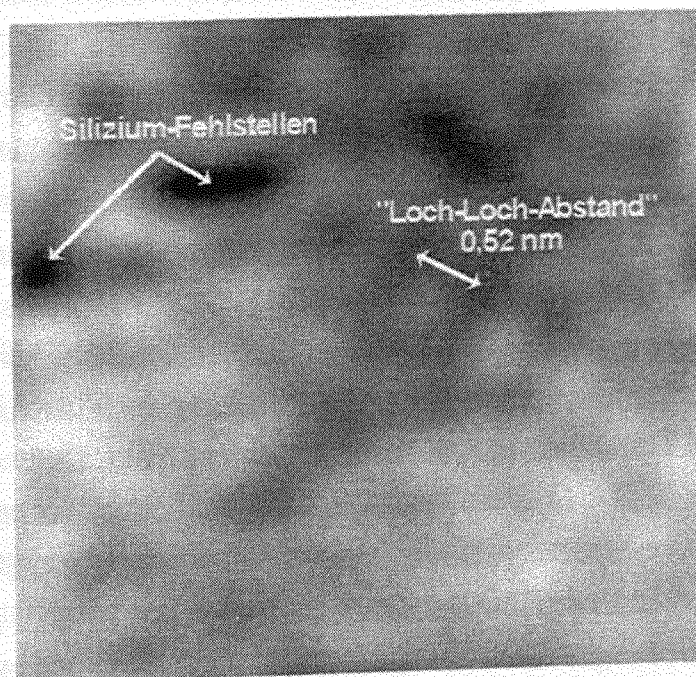


Abbildung 4.10: STM-Aufnahme von Montmorillonit  
 Vergrößerter und Fouriertransformierter Ausschnitt von  
 Abbildung 4.9  
 (Bildgröße:  $4,0 \times 4,0 \text{ nm}^2$ )

morillonit handelt, beweist die Ausschnittvergrößerung in Abbildung 4.10. Obwohl der Kontrast auch nach der Fourier-Transformation noch schwächer ist als in der Abbildung 4.6, läßt sich doch die hexagonale Oberflächenstruktur der Tetraederschicht mit dem typischen „Loch-Loch-Abstand“ von ca. 0,52 nm erkennen. In der oberen Bildhälfte sieht man zwei Lücken in der sonst regelmäßigen Struktur. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um Siliziumfehlstellen in der Tetraederschicht.

Die beiden hier vorgestellten Methoden der Probenzubereitung, die Aufbringung kolloidaler Montmorillonitpartikel auf ein ebenes, leitfähiges Substrat (HOPG) und die Fertigung eines Presslings aus Montmorillonit- und Graphitpulver, sind geeignet, die Oberflächen von Mineralen, die eine schlechte elektrische Leitfähigkeit besitzen, mit dem Rastertunnelmikroskop zu untersuchen.

Abschließend sollen die Mechanismen diskutiert werden, die es erlauben, trotz der geringen elektrischen Leitfähigkeit von Montmorillonit, Aufnahmen mit dem Rastertunnelmikroskop zu erhalten.

Die kolloidalen Partikel haben eine Dicke von ein bis maximal zwei TOT-Schichten, also 1 bis maximal 2 nm. Daß es möglich ist, Aufnahmen von diesen Partikeln zu erhalten, läßt sich teilweise mit dem Phänomen des inelastischen Tunnelns der Elektronen erklären. Die Spannung, bei der die Messungen durchgeführt wurden, war mit einigen hundert mV (meist 800 mV) sehr hoch. Die Elektronen können auf ihrem Weg vom Substrat zur Spitze Energie bei der Anregung von Gitterschwingungen des Tonminerals verlieren, aber dennoch zum Tunnelstrom beitragen.

Es muß aber noch einen weiteren Mechanismus geben, der den Fluß des Tunnelstroms durch den Montmorillonit unterstützt. Bei der Mischung der Pulver hat ein großer Teil der Mineralpartikel Durchmesser von mehr als einem Mikrometer. Die Dicke dieser Partikel dürfte viele TOT-Schichten betragen, also deutlich größer sein als bei den kolloidalen Partikeln. Der Massenanteil der Mineralkomponente beträgt 80%, folglich besteht auch der überwiegende Teil der Oberfläche des Presslings aus Montmorillonit. Trotzdem bereitet es keine Schwierigkeiten, gute Aufnahmen von der gesamten Oberfläche zu erhalten. Es muß also einen Mechanismus geben, der es ermöglicht, daß ein ausreichender Tunnelstrom auch durch Montmorillonitschichten von mindestens 10 nm Dicke fließt.

Eine gewisse elektrische Leitfähigkeit erhalten Schichtsilikate durch den Fluß von Polaronen [140,141]. Diese entstehen durch lokale Polarisierung in einem Festkörperlattice. Befindet sich ein durch ein Ionengitter wanderndes Elektron in der Nähe eines bestimmten Ions in einem angeregten Zustand, so kommt es zu einer Verschiebung der Ionen in der Umgebung. Positive Ionen nähern sich dem Elektron, negative vergrößern ihren Abstand. Auf diese Weise entsteht eine Potentialmulde, in der sich das Elektron in einem energetisch günstigen Zustand aufhalten kann. Das Gesamtsystem, das aus dem Elektron und dem polarisierten Gebiet des Ionengitters besteht, wird als Polaron bezeichnet. Damit sich eine stabile Deformation des Gitters bilden kann, ist es wichtig, daß sich das Elektron lange genug bei einem Ion aufhält. Als untere Zeitgrenze wird die Periode einer Gitterschwingung eingesetzt. Die Entstehung von Polaronen ist umso ausgeprägter, je ionischer die Bindung im Gitter ist. Aber auch in nur kovalent gebundenen Kristallen können sich durch schwache Polarisierung Polaronen bilden.

Durch die thermische Bewegung des Gitters entstehen in der Umgebung des Polarons vergleichbare Potentialmulden. Durch Überspringen, oder bei niedrigen Temperaturen durch Tunneln, der die Potentialmulden trennenden Energiebarrieren wird das Elektron weitertransportiert. Es kommt zu einer erneuten Polarisierung der Umgebung und der Bildung eines Polarons. Der eigentliche Ladungstransport im Gitter erfolgt also nicht alleine durch die Elektronen, sondern durch die Verschiebung polarisierter Gebiete.

Der geschilderte Mechanismus des Ladungstransports durch Polaronen soll auch für die Leitfähigkeit von Systemen verantwortlich sein, die aus Metallionen bestehen, die im Gitter durch Sauerstoffionen getrennt sind [140,142,143]. Schichtsilikate sind Vertreter solcher Systeme (Abb. 2.22) [105]. Es wird angenommen, daß die Zusammensetzung der Oktaederschicht die Leitfähigkeit des Schichtsilikats bestimmt. Die Leitfähigkeit eines Schichtsilikats ist umso höher, je größer der Anteil an  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in der Oktaederschicht ist [142,144,145,146]. Ein hoher Anteil von  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen ist ebenfalls wichtig. Man nimmt an, daß ein Ladungsaustausch zwischen diesen beiden Ionentypen einen wichtigen Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit mittels Polaronen leistet [142,144,145,146]. Der früher vermutete Einfluß von Titanionen auf die Leitfähigkeit von Schichtsilikaten konnte in neueren Arbeiten nicht bestätigt werden [145,146].

Der für diese Arbeit verwendete Montmorillonit hat einen überdurchschnittlich hohen Anteil an Eisenionen [105,147], was die guten Ergebnisse, die mit dem Montmorillonit/Graphit-Pressling erzielt wurden, erklären kann.



Ein Einfluß des auf der Tetraederschicht adsorbierten Gegenions auf die elektrische Leitfähigkeit konnte bei eigenen Messungen nicht festgestellt werden. Dabei ist es unwichtig, ob das Gegenion in Form eines Metallions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) oder als kationisches Tensid vorliegt. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen. Die von den Gegenionen gebildete „Metallschicht“ auf dem Schichtsilikat ist ca. 0,1 nm dick. Relevante elektrische Leitfähigkeit tritt aber erst bei Schichtdicken von einigen Nanometern auf [148].

Obwohl die Untersuchung von Montmorillonitoberflächen mit dem Rastertunnelmikroskop problemlos möglich ist, gelingt es nicht, Adsorbate zu identifizieren. So werden keine eindeutigen Hinweise auf adsorbiertes Tensid gefunden.

Durch die niedrige Leitfähigkeit der Probe reduziert sich das Auflösungsvermögen, wie in den Abbildungen 4.6 und 4.10 zu sehen ist. Wenn die Elektronen zusätzlich noch inelastisch durch eine weitere dünne, nichtleitende Adsorbatschicht tunneln müssen, verschlechtert sich die Situation weiter. Außerdem ist anzunehmen, daß sich die Tenside, im Vergleich zu Dekanol auf HOPG, ungeordnet auf der Oberfläche befinden, so daß auch eine Fourier-Transformation nicht weiterführt.

#### 4.1.2 Rasterkraftmikroskopie an natürlichen Mineraloberflächen

Im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie entfällt bei dieser Methode die Bedingung, daß die zu untersuchende Probe elektrisch leitfähig sein muß. Dadurch wird das Spektrum der Proben, die für Messungen zur Verfügung stehen, enorm erweitert. Insbesondere reduziert sich der Aufwand bei der Präparation der Oberflächen. Die Addition leitfähiger Komponenten ist unnötig und das Volumen der Mineralprobe, und somit auch die der Messung zugängliche Oberfläche, unterliegt erst im makroskopischen Bereich Beschränkungen.

Um Adsorptionsphänomene mit dem Rasterkraftmikroskop erfolgreich untersuchen zu können, sollte die Oberfläche des Substrats keine zu große Rauigkeit besitzen. Die Höhenunterschiede müssen klein sein im Vergleich zu den Abmessungen der Moleküle, deren Adsorptionsverhalten untersucht wird. Das ist eine hohe Anforderung, da die meisten Moleküle, die für diese Arbeit verwendet werden, eine Länge von nur wenigen Nanometern haben.

Die ersten AFM-Untersuchungen an Montmorillonit haben gezeigt, daß sich dieses Material nur eingeschränkt als Substrat eignet. Die einzelnen, flachen Partikel des Montmorillonits haben Durchmesser von einigen Nanometern bis zu wenigen Mikrometern. Die gezielte Untersuchung eines bestimmten Partikels ist nicht möglich. Als Präparationstechnik wurde probiert, Flocken durch Eintrocknen einer Li-Montmorillonit Suspension herzustellen, deren Höhe weniger als 1 mm und deren Durchmesser einige Millimeter betragen. Die Oberflächen sind optisch glatt, besonders an der Seite, die dem Glasgefäß zugewandt war.

Eine weitere Methode der Probenvorbereitung war die Herstellung optisch glatter Montmorillonitoberflächen aus gepresstem Na-Montmorillonitpulver.

In beiden Fällen ergeben die Aufnahmen des Rasterkraftmikroskops, daß die Oberflächen die Kriterien bezüglich der Rauigkeit nur selten erfüllen. Außerdem ist die Stabilität der Oberfläche nicht ausreichend. Gerade beim Einsatz des Kontaktverfahrens lösen sich während der Messung kleinere Partikel aus der Oberfläche, was sich störend auf die Bildqualität auswirkt [46,149].

Um erste Erfahrungen mit der Untersuchung von Adsorbatstrukturen an Mineraloberflächen zu sammeln, braucht man also ein Substrat, das folgende Bedingungen erfüllt:

- Es muß eine geschlossene Oberfläche von mehreren  $\mu\text{m}^2$  zur Verfügung stehen, um auch großflächige Adsorption untersuchen zu können.
- Die Oberfläche muß mechanisch stabil sein, um sicherzustellen, daß während der Messung keine Oberflächenbestandteile von der Spitze mitgerissen werden. Neben negativen Auswirkungen auf die Bildqualität ist auch eine Verfälschung der Ergebnisse bezüglich der Adsorptionsmuster zu erwarten.

#### 4.1.2.1 Untersuchung von unbelegten $\text{SiO}_2$ -Oberflächen

Es wird erwartet, daß Proben, die in Form von Sand vorliegen, die geforderten Kriterien für ein geeignetes Substrat erfüllen. Sand besteht aus in sich festen Partikeln. Die mechanische Stabilität der Probenoberfläche ist gewährleistet.

Je nach Herkunft besitzen die Sande Partikeldurchmesser von etwa 50  $\mu\text{m}$  bis mehrere hundert Mikrometer. Vereinzelt sind auch Partikel mit bis zu 1 mm Durchmesser vorhanden. Daneben gibt es auch Feinanteile mit deutlich unter 50  $\mu\text{m}$  Durchmesser. Da man es aber mit sphärischen Partikeln zu tun hat, werden die durchschnittlichen Krümmungsradien der Oberflächen mit geringer werdendem Partikeldurchmesser immer kleiner. Die Spitze des Rasterkraftmikroskops kann aber die durch den Krümmungsradius hervorgerufenen Höhendifferenzen nur bis zu einer bestimmten Grenze ausgleichen. Daher verringert sich ebenfalls die Größe der Gebiete, die einer Messung zur Verfügung stehen. Zwar hat man es bei Sand nicht mit kugelförmigen Partikeln zu tun, sondern eher mit unregelmäßigen n-Flächlern, deren Teilflächen unter dem optischen Mikroskop meist einen muschelartigen Charakter aufweisen. Dennoch gilt diese Aussage, da auch die Teilflächen mit abnehmendem Partikeldurchmesser immer kleiner werden.

Da zum einen für die Herstellung homogener Adsorbatschichten eine möglichst große spezifische Oberfläche wünschenswert ist (das bedeutet möglichst kleiner Partikeldurchmesser) und zum anderen die Probe auch den Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop gut zugänglich sein muß (das bedeutet möglichst großer Partikeldurchmesser), werden als Kompromiß Partikel mit Durchmessern von ca. 50 - 150  $\mu\text{m}$  untersucht.

Durch den hohen Anteil von Silizium und Sauerstoff in der Erdkruste [98] bestehen auch die meisten Minerale (und ebenfalls deren Oberflächen) aus diesen Elementen.

Um repräsentative Messungen zum Adsorptionsverhalten an Mineralen zu machen, ist es in einem ersten Schritt sinnvoll,  $\text{SiO}_2$ -Kristallmodifikationen zu untersuchen. Es werden Quarz und Cristobalit in Form von Sand verwendet. In einem weiteren Schritt wird Quarzglas (sehr reines  $\text{SiO}_2$ -Glas) als Modelloberfläche untersucht.

Die sandförmigen Proben werden leicht auf die Klebstoffschicht eines Probenträgers gedrückt. Anschließend werden unzureichend gebundene Sandpartikel mit einem Stickstoffstrom entfernt.

Durch den Einsatz eines optischen Mikroskops, dessen Aufnahmen mit ca. 1000facher Vergrößerung auf einem Monitor abgebildet werden, kann man gezielt bestimmte Partikel für die weitere Untersuchung mit dem Rasterkraftmikroskop auswählen. Wichtigstes Kriterium ist dabei, Stellen auf der Oberfläche zu finden, deren Neigung gegenüber der normalen Scanebene gering genug ist, um großflächige Aufnahmen (d.h. Aufnahmen mit Seitenlängen von mehreren Mikrometern) zu ermöglichen. Alle untersuchten, sandförmigen Proben erfüllen diese Bedingung gut.

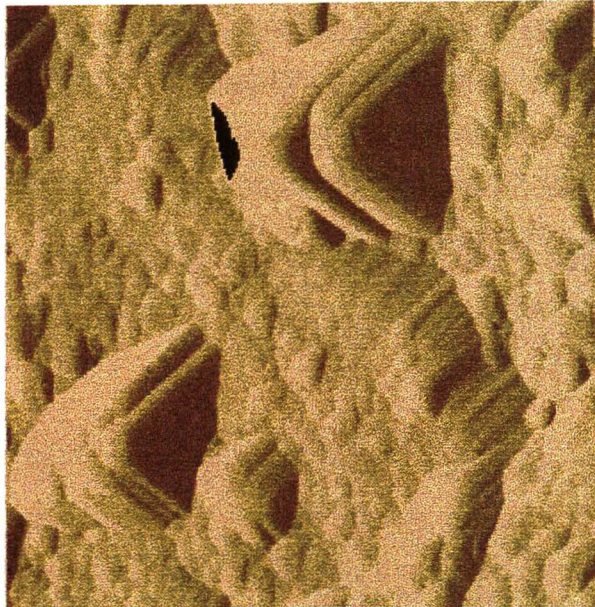
Die Quarzglasproben werden in Form kleiner flacher Scherben, deren Durchmesser 4 - 10 mm und deren Dicke ca. 1 - 2 mm beträgt, auf den Probenträger geklebt.

#### 4.1.2.1.1 Quarz

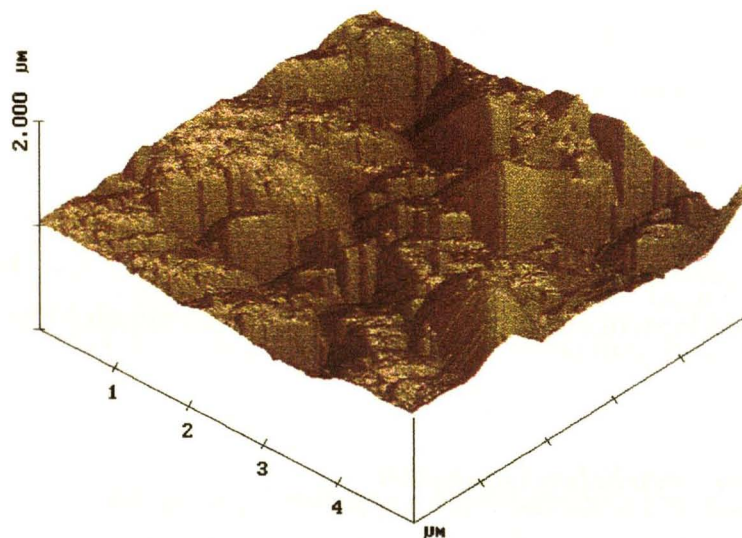
Es werden drei verschiedene Quarzsandtypen untersucht. Zwei Quarzsande stammen aus natürlichen Lagerstätten, einer davon aus einem Boden mit sehr hohem pH-Wert. Der dritte Quarzsand besteht aus einem aufbereiteten, sehr reinen Material.

##### *Quarzsand aus einer natürlichen Lagerstätte*

Abbildung 4.11 zeigt eine typische Oberflächenstruktur eines Quarzsandes aus einer natürlichen Lagerstätte. Die Aufnahme wurde im Contact-Mode angefertigt. Man erkennt deutlich, daß zwei verschiedene Strukturarten vorliegen. Eine Struktur ist eindeutig kristallinen Ursprungs. An mehreren Stellen der Oberfläche treten regelmäßige Strukturen hervor, die aus übereinander geschichteten dreieckigen Formen bestehen. Die Breite und die Höhe dieser kristallinen Struktur kann von ca. 50 nm bis zu fast



*Abbildung 4.11: AFM-Aufnahme eines Quarzsandkorns (Quarzsand aus einer natürlichen Lagerstätte)  
Der Oberflächenausschnitt zeigt kristalline und amorphe Strukturen  
(Aufnahmetechnik: Contact-Mode; Bildgröße:  $1500 \times 1500 \text{ nm}^2$ )*



*Abbildung 4.12: Dreidimensionale Darstellung einer AFM-Aufnahme eines Quarzsandkorns (Quarzsand aus einer natürlichen Lagerstätte)  
Der Oberflächenausschnitt zeigt kristalline und amorphe Strukturen  
(Aufnahmetechnik: Contact-Mode; Bildgröße:  $4900 \times 4900 \text{ nm}^2$ )*



1000 nm betragen. Wie in Abbildung 4.12 zu erkennen ist, kann die Länge dieser Strukturen mehrere Mikrometer betragen.

Neben den Gebieten, die eine hohe geometrische Ordnung aufweisen, findet man aber auch große Bereiche der Oberfläche, die einen ungeordneten amorphen Charakter besitzen. Die amorphen Bereiche befinden sich teilweise zwischen den kristallinen Strukturen, wie in den Abbildungen 4.11 und 4.12 zu erkennen ist. Andere Bereiche der Quarzoberfläche sind vollständig amorph. Charakteristisch für die amorphen Gebiete ist das Auftreten von unregelmäßigen, runden Strukturen mit Durchmessern von 40 bis 400 nm und Höhen von wenigen Nanometern bis ca. 50 nm. Abbildung 4.13 zeigt ein vollständig amorphes Gebiet.



*Abbildung 4.13: AFM-Aufnahme eines Quarzsandkorns (Quarzsand aus einer natürlichen Lagerstätte)  
Der Oberflächenausschnitt zeigt amorphe Strukturen  
(Aufnahmetechnik: Contact-Mode; Bildgröße:  $1900 \times 1900 \text{ nm}^2$ )*

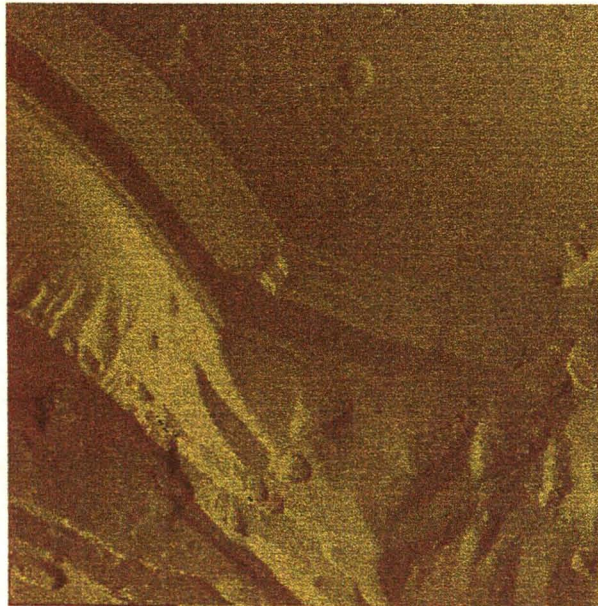
#### *Quarzsand aus einem basischen Boden*

Die Oberfläche eines Quarzsandes, der aus einem Boden mit einem hohen pH-Wert stammt, ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Man erkennt, daß, im Vergleich zu der vorhergehenden Probe, die amorphen Bereiche auf der Oberfläche fast vollständig verschwunden sind. Das gleiche gilt für die kristallinen Strukturen auf der Oberfläche, auf



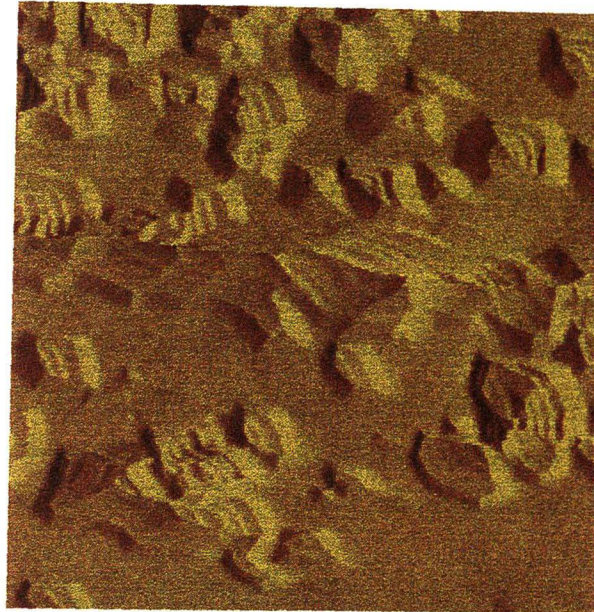


*Abbildung 4.14: AFM-Aufnahme eines Quarzsandkorns (Quarzsand aus einem basischen Boden)  
Der Ausschnitt zeigt die kristalline Oberfläche des Quarzsandkorns  
(Aufnahmetechnik: Contact-Mode; Bildgröße:  $8000 \times 8000 \text{ nm}^2$ )*



*Abbildung 4.15: AFM-Aufnahme eines Quarzsandkorns (Quarzsand aus einer natürlichen Lagerstätte, nach der Behandlung mit NaOH)  
Der Ausschnitt zeigt die kristalline Oberfläche des Quarzsandkorns  
(Aufnahmetechnik: Contact-Mode; Bildgröße:  $3000 \times 3000 \text{ nm}^2$ )*





*Abbildung 4.16: AFM-Aufnahme eines Quarzsandkorns (Quarzsand aus einer natürlichen Lagerstätte, nach der Behandlung mit NaOH) Der Ausschnitt zeigt die kristalline Oberfläche des Quarzsandkorns (Aufnahmetechnik: Contact-Mode; Bildgröße:  $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$ )*

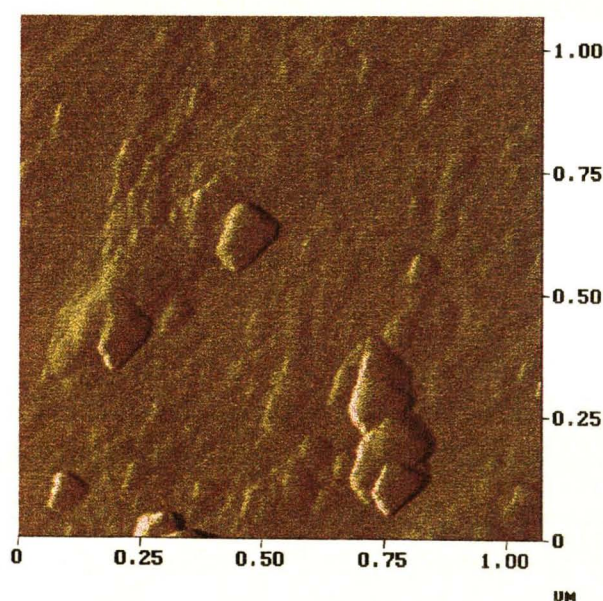
deren Bedeutung später noch näher eingegangen wird. Große Gebiete sind fast völlig glatt. In anderen Bereichen haben sich Kerben in der Oberfläche gebildet, die eine regelmäßige geometrische Form aufweisen. Das ist ein Beleg dafür, daß die amorphe Deckschicht der Quarzoberfläche verschwunden ist und man die Randbereiche des kristallinen Sandkorninneren sieht.

Das der hohe pH-Wert des Bodens für die Gestaltung der Oberfläche verantwortlich ist, läßt sich durch die beschleunigte Simulation des Ätzvorgangs belegen. Sand mit einer fast vollständig amorphen Oberfläche wird 15 Minuten bei  $80^\circ\text{C}$  mit 30% NaOH behandelt. Eine anschließende Untersuchung der Oberfläche zeigt Strukturen, die mit denen der Probe aus dem basischen Boden vergleichbar sind (Abb. 4.15-16). Auch hier sind die amorphen Strukturen vollständig verschwunden. Die Oberfläche ist in weiten Teilen sehr glatt. An anderen Stellen sind Kerben in die glatte Oberfläche geätzt, deren kantige Formen darauf schliessen lassen, daß sie unmittelbar auf die kristalline Struktur des Partikelinneren zurückzuführen sind.



*Aufbereiteter, reiner Quarzsand (MERCK)*

Im Gegensatz zu den beiden zuvor beschriebenen Quarzsanden ist die Oberfläche dieser Probe fast vollständig amorph. Nur selten findet man Reste kristalliner Strukturen, deren Herkunft weiter unten erklärt wird. Abbildung 4.17 zeigt einen charakteristischen Ausschnitt der Oberfläche. Zwei Strukturen dominieren. Zum einen erkennt man runde Formen mit Durchmessern von ca. 50 nm. Ihre Höhe beträgt meist nur wenige Nanometer. Daneben gibt es regelmäßig geformte Strukturen, die auf einen kristallinen Ursprung schliessen lassen. Die Größe dieser Strukturen ist mit Seitenlängen von 50 - 200 nm uneinheitlich. Ihre Höhe kann bis zu 50 nm betragen.

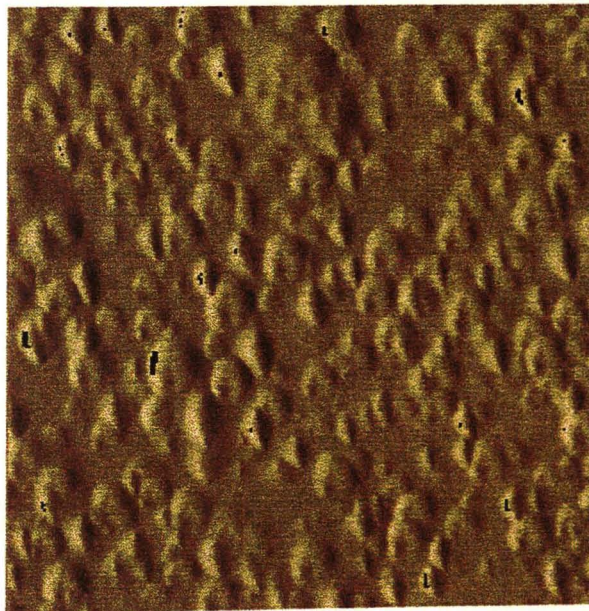


*Abbildung 4.17: AFM-Aufnahme eines Quarzsandkorns (Aufbereiteter, reiner Quarzsand (MERCK))  
Der Oberflächenausschnitt zeigt amorphe und kristalline Strukturen  
(Aufnahmetechnik: Tapping-Mode; Bildgröße:  $1070 \times 1070 \text{ nm}^2$ )*

Anders als die Aufnahmen der Abbildungen 4.11-16 wurde Abbildung 4.17 im Tapping-Mode aufgenommen.

#### 4.1.2.1.2 Cristobalit

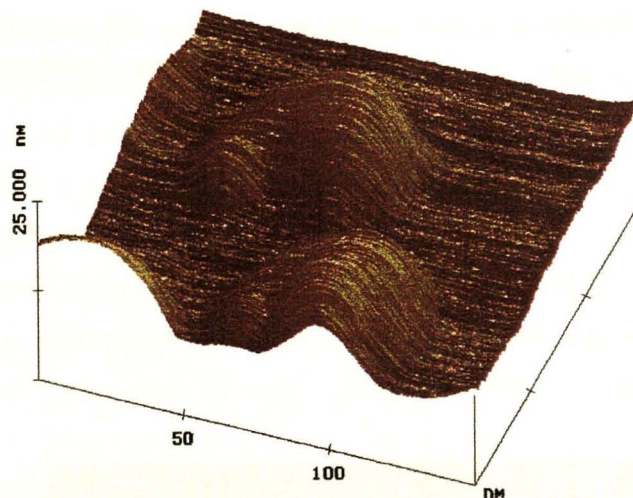
Wegen seiner Entstehungsgeschichte, der sprunghaften Umwandlung von Quarz in Cristobalit bei Temperaturerhöhung unter gleichzeitiger Verringerung der Dichte und damit verbundener Volumenzunahme, besitzt die Oberfläche an keiner Stelle kristallinen Charakter, der mit den in den Abbildungen 4.11-12 dargestellten Strukturen des Quarz vergleichbar wäre. Häufig findet man aber, wie in Abbildung 4.18 gezeigt, große Teile der Oberfläche, die mit regelmäßig geformten Unterstrukturen (d.h. Strukturen, die die gleiche Form besitzen, aber unregelmäßig auf der Oberfläche verteilt sind) belegt sind.



*Abbildung 4.18: AFM-Aufnahme eines Cristobalitsandkorns  
Der Oberflächenausschnitt zeigt regelmäßig geformte  
Unterstrukturen  
(Aufnahmetechnik: Contact-Mode; Bildgröße:  $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ )*

In der dreidimensionalen Ausschnittvergrößerung (Abb. 4.19) erkennt man die runde Form der Unterstruktur, die ca. 50 nm Durchmesser besitzt und 20 - 25 nm hoch ist. Die Vielzahl derartig geformter Strukturen auf relativ engem Raum läßt vermuten, daß die Strukturen kristallinen Ursprungs sind. Möglicherweise läßt sich die gerundete Form der Unterstruktur durch eine dünne amorphe Deckschicht erklären.





*Abbildung 4.19: Dreidimensionale Darstellung einer AFM-Aufnahme eines Cristobalitsandkorns  
Der Oberflächenausschnitt zeigt die regelmäßig geformte Unterstruktur  
(Aufnahmetechnik: Contact-Mode;  
Bildgröße:  $150 \times 150 \text{ nm}^2$ ; z-Achse ca. 2,5fach überhöht)*

Neben den Bereichen der Oberfläche, die wegen ihrer gleichförmigen Unterstrukturen einen geordneten Charakter aufweisen, gibt es auch beim Cristobalit große Teile der Oberfläche, die völlig amorph sind (Abb. 4.20). Diese Bereiche unterscheiden sich nicht von vergleichbaren Zonen, die auf Quarzoberflächen gefunden werden.

Die vier untersuchten sandförmigen Quarz- und Cristobalit-Proben sind unter dem optischen Mikroskop bei ca. 1000facher Vergrößerung nicht voneinander zu unterscheiden. Erst die Aufnahmen des Rasterkraftmikroskops machen die spezifischen Oberflächenstrukturen sichtbar.

Auffällig ist, daß der größte Teil der Oberfläche von Quarz aus der natürlichen Lagerstätte, von aufbereitetem Quarz und von Cristobalit amorphe Struktur besitzt. Geringfügige Strukturunterschiede lassen keine Zuordnung zu einer bestimmten Probe zu und sind wahrscheinlich auf lokale Phänomene bei der Entstehung der Struktur zurückzuführen. Die Sandkörner dürfen nicht als isolierte Partikel betrachtet werden. In der Lagerstätte, während des Förderns und gegebenenfalls bei der Aufbereitung sind die





*Abbildung 4.20: AFM-Aufnahme eines Cristobalitsandkorns  
Der Oberflächenausschnitt zeigt amorphe Strukturen  
(Aufnahmetechnik: Contact-Mode; Bildgröße:  $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$ )*

Partikel durch Reibung und Stöße untereinander ständiger mechanischer Wechselwirkung unterzogen. Die Masse eines einzelnen Partikels ist zwar gering, aber bei einem Stoß zweier Teilchen werden nur kleine Bereiche der Oberfläche direkt betroffen. Die Stöße werden inelastisch sein, d.h. ein Teil der kinetischen Energie der Partikel wird in Wärme umgewandelt. Dabei reichen in der Regel schon wenige Prozent der kinetischen Energie aus, damit genügend Wärme erzeugt wird, um große Teile der vom Stoß betroffenen Bereiche der Oberfläche zu schmelzen. Wie schon erwähnt, ist das von diesem Prozeß betroffene Volumen gering. Daher wird die Wärme sehr schnell wieder abgeführt. Entweder durch Anregung von Gitterschwingungen des Kristalls oder durch Abgabe der Wärme an das umgebende Medium (z.B. Luft, Wasser). Dem Schmelzen des Materials folgt also die rasche Abkühlung und die damit verbundene Erstarrung. Durch die schnelle Abkühlung gelingt es nicht mehr, wieder eine geordnete Kristallstruktur auszubilden. Die Oberfläche bekommt so häufig einen überwiegend amorphen Charakter, meist in Form erstarrter Schmelztröpfchen mit Durchmessern von 40 - 200 nm und Höhen, die etwa 10% des Durchmessers betragen. Teilweise findet man auch Strukturen, die wegen ihrer geometrischen Form einen kristallinen Ursprung vermuten lassen. Diese Strukturen besitzen Seitenlängen von 50 nm bis zu einigen hundert Nanometern. Ihre Höhen variieren beträchtlich. Stellenweise betragen sie nur einige Nanometer, in anderen Gebieten können es bis zu 100 nm sein. Meist findet man in einem Gebiet von mehreren  $\mu\text{m}^2$  Fläche nur einen Kristalltyp. Das kann ein Hinweis darauf sein, daß zur Bildung einer bestimmten amorphen/kristallinen

Oberflächenstruktur bestimmte Bedingungen bei der Entstehung (z.B. maximale Temperatur nach dem Stoß; zeitlicher und räumlicher Temperaturgradient während der Abkühlung) erfüllt sein müssen.

Die Kristalle, die sich durch die mechanische Einwirkung auf der Oberfläche bilden, haben keinen Bezug zu der kristallinen Struktur des Partikelinneren. Das läßt sich beweisen, in dem man den Prozeß an Quarzgutplättchen, die unbehandelt eine glatte Oberfläche besitzen (Abb. 4.23), simuliert. Hierzu werden Quarzgutplättchen mit Durchmessern von ca. 5 mm mit Quarzpulver in Gefäße gefüllt. Anschließend wird diese Anordnung unterschiedlich lange Zeit und mit unterschiedlicher Intensität geschüttelt. Auf diese Art lassen sich die Prozesse, die in der Natur während längerer Zeit ablaufen, schnell simulieren. Die Oberflächenstruktur der Quarzgutplättchen weist nach dieser Behandlung deutliche Unterschiede auf. Wie die Aufnahmen des Rasterkraftmikroskops zeigen, ist die Oberfläche im Submikrometerbereich jetzt beträchtlich rauher. Und zwar umso mehr, je intensiver die mechanische Einwirkung war (Abb. 4.21-22). Es fällt außerdem auf, daß sich nicht nur rauhere amorphe Bereiche gebildet haben, sondern ebenfalls große Gebiete mit regelmäßigen, vermutlich kristallinen, Strukturen. Da Quarzgut ursprünglich ein rein amorphes Material ist, müssen diese Strukturen durch die mechanische Einwirkung des Pulvers entstanden sein. Häufig hat sich, wie auch bei den natürlichen Quarz- und Cristobalitproben beobachtet, über den kleinen Kristallen noch eine Deckschicht gebildet, die die Strukturen abrundet. Diese dünne Deckschicht hat vermutlich amorphen Charakter.

Die durch die mechanischen Prozesse neu gebildete Schicht, die eine Mischung aus amorpher und rekristallisierter Struktur darstellt, und den kristallinen Kern des Sandpartikels umschließt, kann nicht sehr dick sein. Bei den geätzten Sanden lassen sich mit dem optischen Mikroskop weder in Form, noch in Größe Unterschiede zu den unbehandelten Partikeln feststellen. Außerdem konnte durch zusätzliche röntgendiffraktometrische Untersuchungen gezeigt werden, daß selbst bei durchschnittlichen Partikelgrößen von nur 3  $\mu\text{m}$  keine meßbare Störung der Kristallstruktur von  $\alpha$ -Quarz bzw.  $\beta$ -Cristobalit vorliegt (obwohl man davon ausgehen kann, daß gerade diese kleinen Partikel durch die absolvierten Mahlprozesse eine vollständig amorphe Oberfläche besitzen). Die Deckschichtdicke muß also deutlich geringer sein, als der Partikelradius von ca. 1,5  $\mu\text{m}$ .



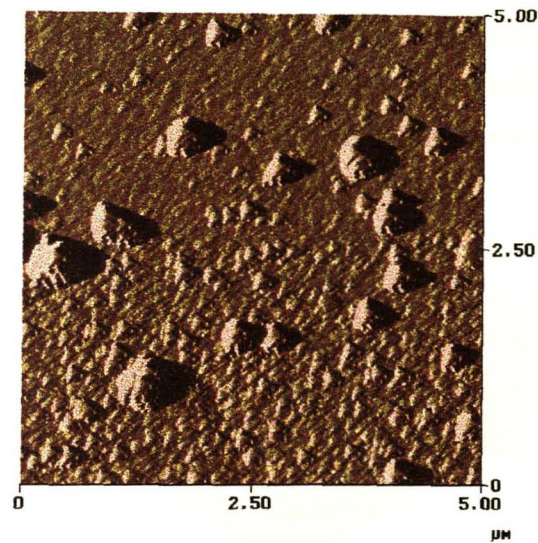


Abbildung 4.21: *AFM-Aufnahme eines Quarzgutplättchens  
Quarzgutoberfläche nach mittlerer mechanischer Beanspruchung  
(Aufnahmetechnik: Tapping-Mode; Bildgröße:  $5000 \times 5000 \text{ nm}^2$ )*

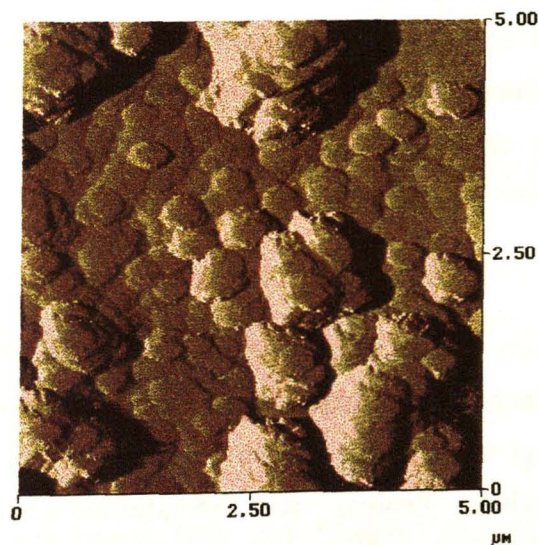


Abbildung 4.22: *AFM-Aufnahme eines Quarzgutplättchens  
Quarzgutoberfläche nach starker mechanischer Beanspruchung  
(Aufnahmetechnik: Tapping-Mode; Bildgröße:  $5000 \times 5000 \text{ nm}^2$ )*

Ein makroskopisches Analogon zu der Entstehung der hier beschriebenen Oberflächenstrukturen von Sandpartikeln ist die Bildung von sogenannten Gesteinsgläsern (z.B. Obsidian) [99]. Gesteinsgläser sind vulkanischen Ursprungs. Kühlt das Magma nach einem Vulkanausbruch sehr schnell ab, so entstehen im Gegensatz zu langsamer Erstarrung der Lava, keine ausgeprägten Kristalle, sondern es bildet sich ein überwiegend amorpher Festkörper. Teilweise können auch porphyrische Strukturen entstehen, wenn sich innerhalb des amorphen Körpers noch mikroskopisch kleine Kristalle gebildet haben. Die rasche Erstarrung wird dadurch erreicht, daß die Abkühlung nicht an der Luft, sondern im Wasser stattfindet. So sind die häufigsten Fundorte von Gesteinsgläsern meist in der Nähe von Vulkanen, die am Meer liegen [99].

#### 4.1.2.1.3 Quarzgut

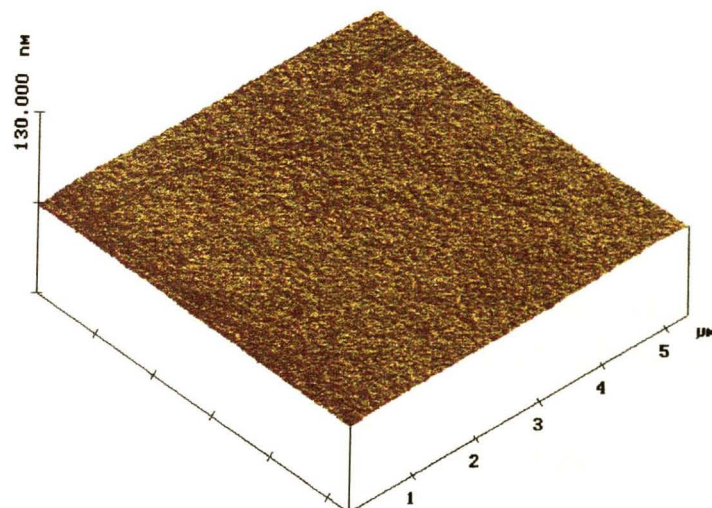
Quarzgut ist Glas aus sehr reinem  $\text{SiO}_2$ . Die chemische Zusammensetzung der Oberfläche ist also mit der von Quarz und Cristobalit identisch.

In den vorhergehenden Abschnitten wurde gezeigt, daß Sande durch mechanische Einwirkungen meist Oberflächen mit einem überwiegend amorphen Charakter besitzen. Da Glas ein amorphes Material ist, lassen sich nicht nur die chemischen, sondern auch die physikalischen Oberflächeneigenschaften auf die meisten natürlichen Proben übertragen. Daher ist es gerechtfertigt, Quarzgut als Modelloberfläche zur Simulation von Adsorptionsvorgängen an natürlichen  $\text{SiO}_2$ -Kristallmodifikationen zu verwenden.

Der wesentliche Vorteil von Quarzgut gegenüber den natürlichen Proben ist die extreme Glätte seiner Oberfläche. Der durchschnittliche Höhenunterschied in einem Gebiet von einem  $\mu\text{m}^2$  beträgt nicht mehr als ein Nanometer, ist also nur unwesentlich schlechter als monokristalline Proben, wie Metalleinkristalle oder pyrolytischer Graphit. Dies gilt auch für Silizium-Wafer, die häufig als Modelloberfläche für  $\text{SiO}_2$ -Kristallmodifikationen verwendet werden, aber mit größerem technischen Aufwand hergestellt werden müssen.

Abbildung 4.23 zeigt die dreidimensionale Darstellung eines  $5300 \times 5300 \text{ nm}^2$  großen Ausschnitts einer Quarzgutoberfläche. Obwohl die z-Achse der Aufnahme 20fach überhöht ist, sind bis auf geringe Rauigkeiten im Bereich weniger Ångström keine Unebenheiten festzustellen. Nur selten findet man vereinzelte kristalline Verunreini-

gungen auf der Oberfläche, die den Einsatz des Quarzguts als Modellsubstrat zur Untersuchung von Adsorptionsphänomenen aber nicht behindern.



*Abbildung 4.23: Dreidimensionale Darstellung einer AFM-Aufnahme eines Quarzgutplättchens  
Der Ausschnitt zeigt die ebene Oberfläche von Quarzgut  
(Aufnahmetechnik: Contact-Mode;  
Bildgröße:  $5300 \times 5300 \text{ nm}^2$ ; z-Achse ca. 20fach überhöht)*

#### 4.1.2.2 Untersuchung von Adsorbatstrukturen auf $\text{SiO}_2$ -Oberflächen

In diesem Abschnitt werden verschiedene Verfahren mit ihren Vor- und Nachteilen beschrieben, die es ermöglichen, Adsorbatstrukturen auf natürlichen Oberflächen mit dem Rasterkraftmikroskop nachzuweisen.

Um der Gefahr zu begegnen, die Adsorbatschicht während der Messung zu zerstören und dadurch keine Informationen über ihre Struktur zu erhalten, werden in der ersten Phase dieser Untersuchungen Silane als Adsorbate eingesetzt. Erst später wird die Struktur von adsorbierten Tensiden bestimmt.

Silane besitzen eine den meisten Tensiden vergleichbare Geometrie (eine Kopfgruppe und eine hydrophobe Kette), haben aber den Vorteil, daß sie mit der Oberfläche eine feste chemische Bindung eingehen (Abb. 2.17).



### *Silan (MEMO) auf Quarz*

Die Messungen dieses Abschnitts dienen der Überprüfung, ob der Contact-Mode des Rasterkraftmikroskops geeignet ist, aussagekräftige Abbildungen von Adsorbatstrukturen auf natürlichen Oberflächen zu liefern.

Als Substrat wird der Quarzsand aus einem basischen Boden verwendet. Wegen seiner glatten Oberfläche scheint er für die ersten Messungen am besten geeignet zu sein. Die Auswirkungen möglicher Artefakte (die vor allem durch raue Oberflächenstrukturen hervorgerufen werden) sollten bei diesem Sand weitestgehend unterdrückt werden.

Das Adsorbat ist das industriell genutzte Silan MEMO. Es handelt sich um ein Trimethoxysilan. Es kann davon ausgegangen werden, daß das Silan chemisorptiv auf der Quarzoberfläche gebunden ist [95,150].

Silane werden als Schichten senkrecht stehender Moleküle adsorbiert. Die Höhe dieser Schichten entspricht daher ungefähr der Länge eines Moleküls, liegt also im Bereich weniger Nanometer. Da das Substrat zwar großflächig eine relativ glatte Oberfläche aufweist, diese Flächen aber gegeneinander verkippt sein können, was zu Höhenunterschieden von mehreren hundert Nanometern führen kann, ist es nicht sinnvoll, die topographische Darstellung der Oberfläche zu wählen. Eine bessere Form der Darstellung ist die erste Ableitung der Topographie. Mit diesem Verfahren der Abbildung gelingt es auch an verkippten Flächen, Tälern oder Hügeln Strukturen zu identifizieren, die nur wenige Ångström hoch sind.

Um sicherzustellen, daß das adsorbierte Silan nur als Monoschicht auf der Oberfläche liegt, wird die Probe unvollständig (ca. 50%) belegt. Gleichzeitig kann somit die Gefahr reduziert werden, daß ein Teil der Silane nicht an die Oberfläche gelangt und nur physisorptiv über die hydrophobe Wechselwirkung der Ketten des Silans gebunden wird. Das kann zu möglichen Artefakten führen, indem diese nur leicht gebundenen Moleküle während der Messung von der Spitze des Rasterkraftmikroskops abgelöst werden und die Abbildung verfälschen [150,151].

Weder in der topographischen Darstellung, noch in der Darstellung der ersten Ableitung ist es möglich, adsorbiertes Silan nachzuweisen. Es sind zwar mehrere Arbeiten bekannt, bei denen es gelungen ist, Strukturen adsorbierten Silans mit dem Rasterkraft-

mikroskop abzubilden [150,152,153,154], jedoch wurden als Substrate immer ideale Oberflächen in Form von Glimmer oder Silizium-Wafern verwendet. Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit beschriebenen Substraten besitzen sie teilweise weniger als einen Nanometer Höhenunterschied pro  $\mu\text{m}^2$  Fläche. Auf solchen Substraten liefert die Darstellung der Topographie die meisten Informationen.

Die Topographie liefert bei Messungen am System Silan/Quarzsand keine Ergebnisse. Die Höhenunterschiede, die vom adsorbierten Silan hervorgerufen werden, sind, im Vergleich zur Oberfläche der Sandpartikel, zu gering. Wegen der unzureichend erkennbaren Abgrenzungen der zu erwartenden Silandomänen, liefert die Ableitung der Topographie ebenfalls keine Ergebnisse. Man ist gezwungen, eine Variation des Contact-Modes anzuwenden.

Die Messung der auf der Oberfläche herrschenden Reibungskräfte stellt eine solche Variation dar. Dazu wird die Spitze während des Rasterns so über die Oberfläche geführt, daß neben der normalen, von der Topographie hervorgerufenen Ablenkung des Hebels, noch eine weitere Ablenkung durch die Verdrillung auftritt, deren Stärke abhängig von der an der jeweiligen Stelle herrschenden Reibungskraft ist. Es wird erwartet, daß die mit Silan belegten Flächen eine deutlich andere Reibung aufweisen, als die unbelegte Substratoberfläche.

Um den Einfluß von Artefakten möglichst zu minimieren, werden bei jeder Reibungsmessung drei Aufnahmen gleichzeitig gemacht. Zwei Aufnahmen stellen die eigentliche Reibungsmessung dar. Eine Reibungsmessung wird angefertigt, wenn die Spitze die Bildzeilen von links nach rechts über die Oberfläche abfährt (Trace) und die andere in umgekehrter Richtung (Retrace). Diese beiden Aufnahmen werden auf der Suche nach übereinstimmenden Gebieten erhöhter bzw. reduzierter Reibung miteinander verglichen. Die dritte Aufnahme zeigt die Topographie oder, was in diesem Fall sinnvoller ist, die Ableitung. Anhand der dritten Aufnahme kann man feststellen, ob die Gebiete erhöhter Reibung auf die chemische Modifizierung zurückzuführen sind oder von lokalen Rauigkeiten verursacht werden.

Abbildung 4.24 stellt eine solche Kombination dreier Aufnahmen dar. Abbildung 4.24a zeigt die Ableitung der Topographie eines  $3200 \times 3200 \text{ nm}^2$  großen Ausschnitts einer teilweise silanisierten Quarzsandoberfläche. Die im Contact-Mode erzeugte Aufnahme zeigt keinen Hinweis auf adsorbiertes Silan. Die Abbildungen 4.24b und 4.24c sind Reibungsmessungen auf der in Abbildung 4.24a gezeigten Oberfläche

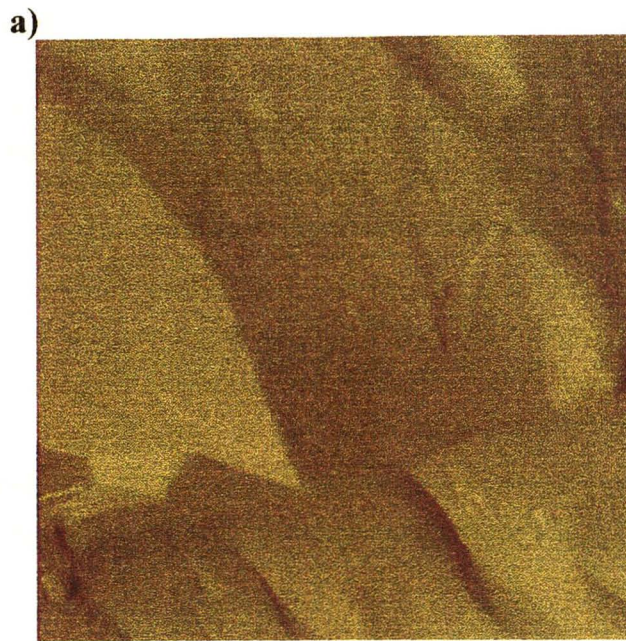
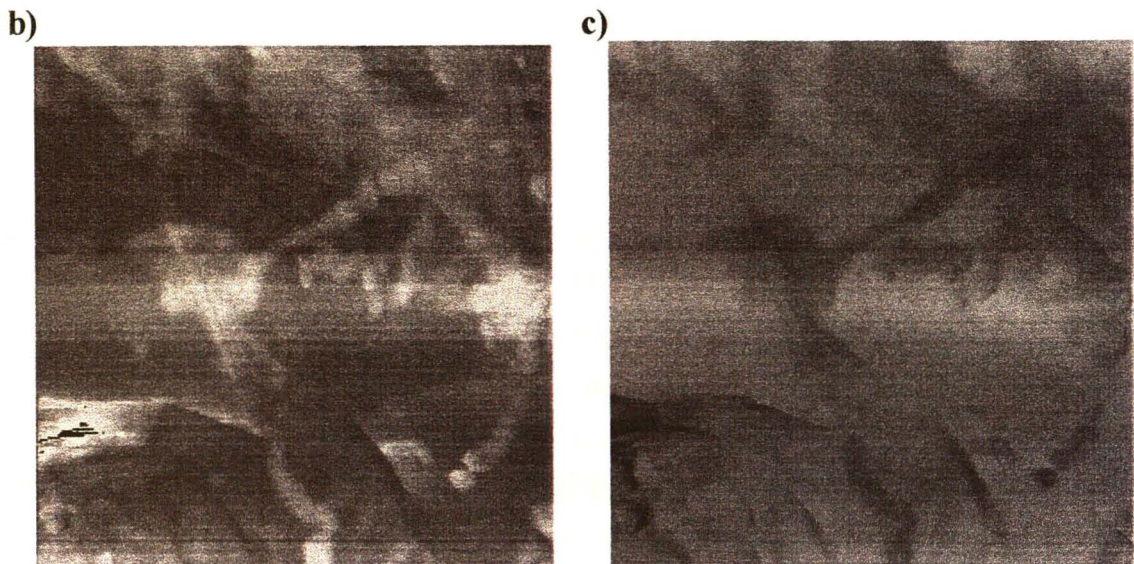


Abbildung 4.24a: AFM-Aufnahme eines teilweise silanisierten Quarzsandkorns (Quarzsand aus einem basischen Boden) (Aufnahmetechnik: Contact-Mode; Bildgröße:  $3200 \times 3200 \text{ nm}^2$ )



Abbildungen 4.24b,c: Messung des Reibungswiderstandes auf der in Abbildung 4.24a dargestellten Quarzsandoberfläche (Abb. 4.24b: Trace; Abb. 4.24c: Retrace) Hellere Gebiete in der linken Aufnahme und übereinstimmende dunklere Gebiete in der rechten Aufnahme sind Flächen mit einem höheren Reibungswiderstand (adsorbiertes Silan)

(Abb. 4.24b: Trace; Abb. 4.24c: Retrace). Die hellen Gebiete in Abbildung 4.24b und die dunklen Gebiete in Abbildung 4.24c sind Bereiche der Oberfläche, an denen die Spitze während des Rasterns einen relativ höheren Widerstand spürt, wo also eine höhere Reibung herrscht.

In einem ersten Schritt werden die Gebiete, die in den Abbildungen 4.24b und 4.24c auf einen erhöhten Reibungswiderstand hinweisen, auf Übereinstimmung geprüft. Anschließend werden diese Gebiete mit der Oberflächendarstellung in Abbildung 4.24a verglichen. So kann sichergestellt werden, daß die Gebiete, die auf erhöhte Reibung hindeuten, keine von markanten Oberflächenstrukturen oder Oberflächenrauhigkeiten erzeugten Artefakte sind.

Nach dem Vergleich der drei Aufnahmen kommt man zu dem Ergebnis, daß ein großer Teil der in der oberen Bildhälfte von Abbildung 4.24 vorkommenden Gebiete, die einen erhöhten Reibungswiderstand anzeigen, mit Silan belegt sind.

Zwei wichtige Fragen bleiben aber mit der hier beschriebenen Methode der Reibungsmessung noch teilweise offen. Bei der Interpretation der Reibungsmessungen wurde davon ausgegangen, daß an den Stellen der Oberfläche, an denen Silan adsorbiert ist, eine höhere Reibung herrscht, als an den unbelegten Stellen. Systematische Untersuchungen von an Glimmer adsorbierten Silanen, deren hydrophobe Gruppe Alkylketten unterschiedlicher Länge waren, haben eine starke Kettenlängenabhängigkeit des Reibungswiderstandes ergeben [151]. Bei Kettenlängen von weniger als 8 C-Atomen ist die Reibung auf silanisierten Oberflächen größer als auf dem unbelegten Substrat. Silane mit Kettenlängen von mehr als 8 C-Atomen besitzen eine entsprechend kleinere Reibung. Die hydrophobe Wechselwirkung, die zwischen den Ketten herrscht und für die vertikale Ordnung der adsorbierten Silanschicht verantwortlich ist, ist bei kurzen Ketten nicht besonders ausgeprägt. Im Gegensatz dazu sind längere Ketten kompakt und steif und deshalb die besseren „Schmiermittel“. Bei kurzen Ketten können durch die von der Spitze des Rasterkraftmikroskops ausgehenden Kräfte viele Moden angeregt werden. Dadurch wird viel Energie absorbiert und die Reibung ist entsprechend hoch. Außerdem übt die Spitze auf kurze Ketten einen höheren Druck aus als auf lange, woraus zusätzlich thermische Anregung resultieren könnte.

Weitere Faktoren, die neben der Kettenlänge für Reibungsmessungen eine Rolle spielen, sind das Vorhandensein von Heteroatomen (z.B. O, N) und Doppel- oder Dreifachbindungen [151], sowie die Art der Endgruppe [150].

Untersuchungen an Langmuir-Blodgett Filmen haben gezeigt, daß die Reibung ebenfalls von der Orientierung der Ketten abhängt [155]. Bei identischen Ketten besitzt der Film mit gekippten Molekülen eine geringere Reibung als ein Film, dessen Moleküle senkrecht auf der Oberfläche stehen.

Die Länge des in dieser Arbeit verwendeten Silans MEMO entspricht etwa dem eines Alkylsilans mit einer kurzen Kette aus 7 C-Atomen. Die beiden endständigen C-Atome sind zwar durch eine Doppelbindung verknüpft, was die Anregung einer Rotation um diese C-C Achse unmöglich macht, besitzen aber auch Heteroatome (O), die möglicherweise die hydrophobe Stabilisierung der Kette negativ beeinflussen. Deshalb ist die bei der obigen Interpretation der Aufnahmen gemachte Annahme, daß eine Schicht adsorbierten Silans MEMO eine höhere Reibung besitzt als das Substrat, mit hoher Wahrscheinlichkeit richtig.

Die andere Frage bezieht sich auf die Höhe der Silanschicht, die Hinweise auf den Adsorptionsmechanismus gibt. Die Höhe der Schicht verrät, ob das Silan als Mono- oder Mehrfachschicht adsorbiert wurde, oder wie dicht die Adsorptionsschicht ist, d.h., ob die Ketten der Silanmoleküle senkrecht zur Oberfläche stehen, oder ob sie die Möglichkeit einer Verkipfung besitzen.

Diese Fragen werden im folgenden Abschnitt unter Verwendung eines idealisierten Modellsystems geklärt.

### *Silan (MEMO) auf Quarzgut*

Um die Fragen zu klären, die bei der Untersuchung der Silanadsorption an Quarzsand offen geblieben sind, werden in diesem Abschnitt gegenüber dem Vorhergehenden zwei Veränderungen vorgenommen. Zum einen wird nicht Quarzsand, sondern Quarzgut als Substrat gewählt. Die Oberfläche von Quarzgut hat vergleichbare chemische Eigenschaften wie Quarzsandoberflächen. Die Topographie von Quarzgut ist aber mit Höhenunterschieden von meist nur einem Nanometer pro  $\mu\text{m}^2$  Fläche mit der von Silizium-Wafern vergleichbar. Zum anderen werden die Messungen nicht mehr im Contact-Mode durchgeführt, sondern im Tapping-Mode. Die Verwendung des Tapping-Modes reduziert die auf die Probe wirkenden Kräfte. Dadurch wird es möglich, die Höhe der Silanschicht zu bestimmen. Im Contact-Mode bewirken selbst



geringe Kräfte, die die im Tapping-Mode herrschenden Kräfte immer noch um ein Vielfaches übersteigen, ein Zusammendrücken der adsorbierten Schicht und verfälschen somit das Ergebnis.

Die Probenpräparation verlief für die Silanisierung von Quarzsand und Quarzgut unter identischen Bedingungen in einem Rotationsverdampfer. Die Ergebnisse sollten also Rückschlüsse auf das Adsorptionsverhalten von Silanen an natürlichen Oberflächen zulassen.

Abbildung 4.25a zeigt einen  $3500 \times 3500 \text{ nm}^2$  großen Ausschnitt einer teilweise silanierten Quarzgutoberfläche. In der oberen Bildhälfte und unten links erkennt man die feine Körnung der unbelegten Quarzgutoberfläche, wie sie schon in der dreidimensionalen Abbildung 4.23 dargestellt ist. In der mittleren linken Bildhälfte ist eine Verunreinigung zu erkennen, die das Ergebnis aber nicht merklich beeinträchtigt. Die Strukturen fast der kompletten unteren Bildhälfte erscheinen geglättet, sind aber noch zu erkennen. Das deutet auf eine Bedeckung der Oberfläche mit einer dünnen Adsorbatschicht hin. Eine Vermessung des Oberflächenprofils entlang der schwarzen Linie innerhalb des gelben Rahmens zeigt, daß die geglättete Oberfläche ca. 1 nm höher liegt, als die unbelegte, rauhere Quarzgutoberfläche (Abb. 4.25b). Das entspricht fast genau der Länge des Silanmoleküls. Die Höhe der Schicht, die sehr gut mit der Moleküllänge übereinstimmt, kann als deutlicher Hinweis darauf gewertet werden, daß das Silan MEMO hier als Monoschicht adsorbiert ist, und das der hydrophobe Teil des Moleküls senkrecht auf der Oberfläche steht [152,153]. Das ist aber nur dann möglich, wenn die adsorbierten Moleküle eine dichte Packung auf der Oberfläche bilden, die Vernetzung der Silanmoleküle also fast lückenlos ist [152,153] (Abb. 4.25c).

Die gefundene Adsorbatstruktur des Silans auf Quarzgut weicht von den in den meisten anderen Arbeiten beschriebenen Strukturen ab [152,153,154]. Häufig wird von Adsorbatinseln oder clusterartigen Adsorbatstrukturen des Silans auf anorganischen Substraten berichtet. Für diese Abweichung sind mehrere Faktoren verantwortlich. Der Mechanismus, der zur Bildung einer Silanmonoschicht führt, ist noch nicht vollständig geklärt [152]. Eine Erklärung für den Ablauf des Adsorptionsvorgangs liefert das DDA (deposition, diffusion, aggregation) Modell [154,156,157]. Im ersten Schritt dieses Modells trifft das Molekül auf die Oberfläche. Da man es bei Quarz und Quarzgut mit hydrophilen Oberflächen zu tun hat, kann man davon ausgehen, daß sich Wasser auf der Oberfläche befindet. Diese Wasserschicht verleiht dem gelösten Silanmolekül eine gewisse Beweglichkeit, die man als laterale Diffusion bezeichnet [153,154]. Wenn

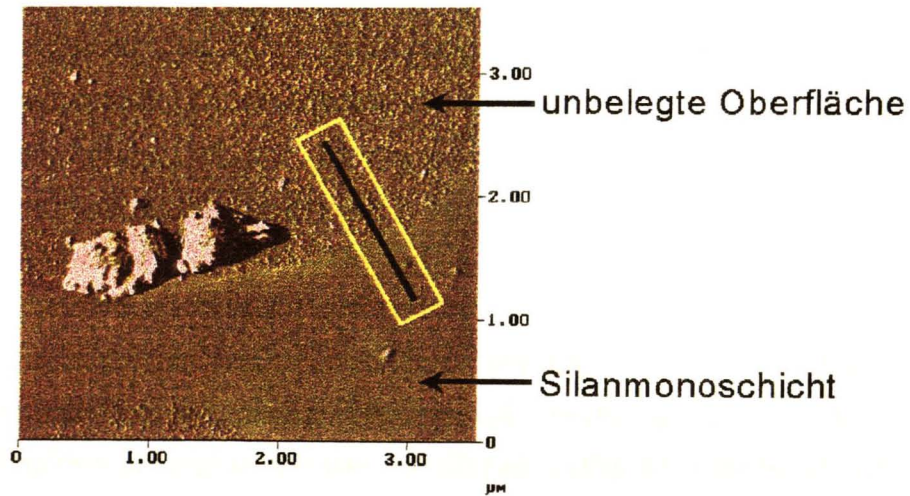


Abbildung 4.25a: AFM-Aufnahme einer teilweise silanisierten Quarzgutoberfläche (Aufnahmetechnik: Tapping-Mode; Bildgröße:  $3500 \times 3500 \text{ nm}^2$ )

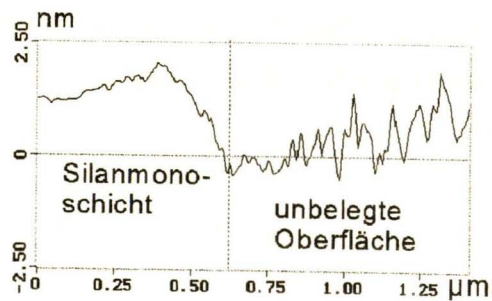


Abbildung 4.25b: Messung des Höhenprofils am Übergang zwischen belegter und unbelegter Quarzgutoberfläche entlang der schwarzen Linie in Abbildung 4.25a (Die y-Achse ist ca. 150fach überhöht)

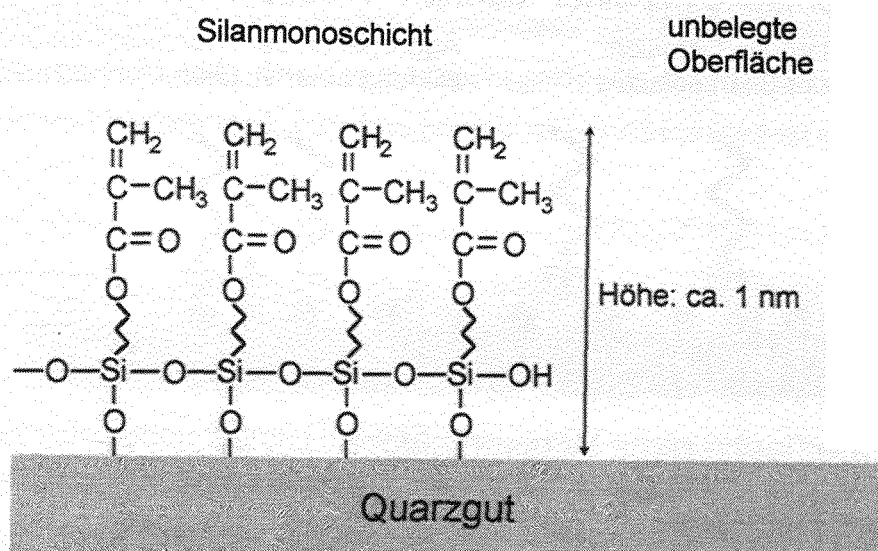


Abbildung 4.25c: Schematische Darstellung des Übergangs von unbelegter zu belegter Quarzglasoberfläche

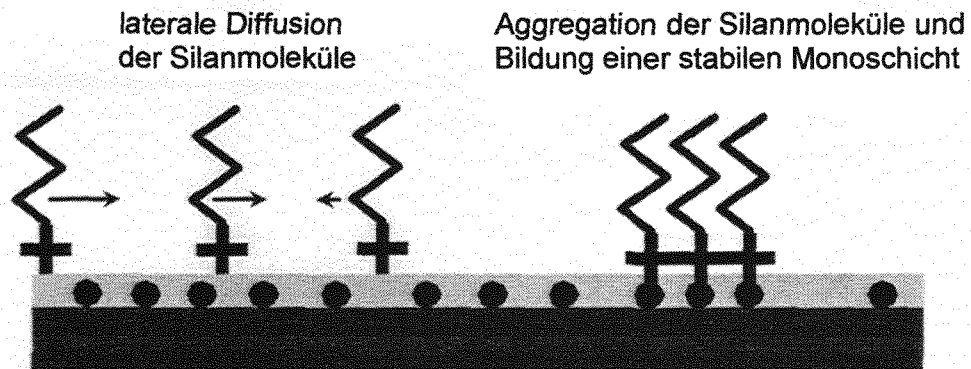
sich die Moleküle in der  $H_2O$ -Schicht einander annähern, kommt es wegen der attraktiven Wechselwirkung, die von den hydrophoben Ketten ausgeht, zur Bildung von Oligomeren. Dies ist der erste Schritt der Aggregation, die zu Clustern, Inseln und dann zur Bildung kompletter Filme auf der Oberfläche führt (Abb. 4.26a).

Die sich ausbildenden Strukturen und die Geschwindigkeit, mit der die Adsorption abläuft, hängen stark von den jeweiligen Versuchsbedingungen ab. Wasser begünstigt in der Regel die Silanisierung [158,159,160], u.a. wegen der erhöhten Beweglichkeit der Moleküle und der daraus resultierenden lateralen Diffusion [153,154]. Fehlendes Wasser behindert dagegen den Verlauf der Silanadsorption [161]. Versuche, bei denen das Substrat bewußt trocken gehalten wurde, hatten eine reduzierte Beweglichkeit der Moleküle auf der Oberfläche zur Folge, was zur Bildung vieler kleiner Cluster führte (Abb. 4.26b). Der gleiche Versuch nach Zugabe von Wasser führte wegen der erhöhten lateralen Diffusion zur Bildung weniger, großer Adsorbatinseln [154].

Eine zu dicke Wasserschicht hat dagegen einen negativen Einfluß auf die Bildung einer chemisorbierten Silanmonoschicht [154,162]. Die polaren Wassermoleküle hindern die polaren Teile des Silans daran, mit den Hydroxylgruppen des Substrats in Kontakt zu kommen. Die Bildung kovalenter Bindungen wird verhindert und die Schicht hat eine reduzierte Stabilität (Abb. 4.26c).

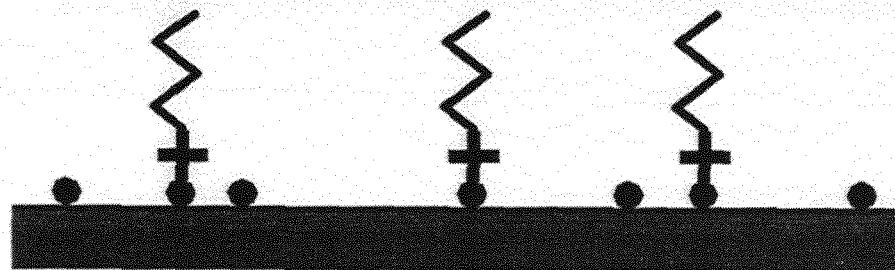


## a) Oberfläche mit einer "dünnen" Wasserschicht



## b) Oberfläche ohne Wasserschicht

Ohne laterale Diffusion nur vereinzelte Adsorption von Silanmolekülen  
Keine Filmbildung



## c) Oberfläche mit einer "dicken" Wasserschicht

Wassermoleküle schirmen die polaren Gruppen des Silans ab  
Die Silanschicht hat nur eine geringe Stabilität

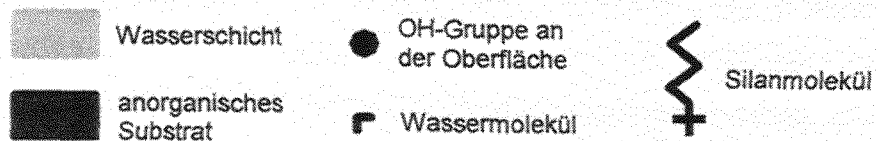
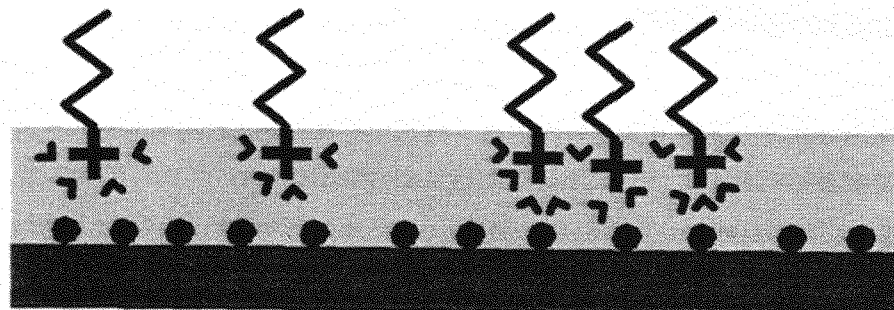


Abbildung 4.26: Schematische Darstellung des Adsorptionsverhaltens von Silan an anorganischen Substraten in Abhängigkeit von der Dicke der Wasserschicht

Die Temperatur, bei der die Adsorption stattfindet, spielt ebenfalls eine entscheidende Rolle. Generell begünstigt eine niedrige Temperatur die Bildung geordneter, kondensierter Strukturen [153,154]. Die Temperaturbegriffe „niedrig“ und „hoch“ sind dabei jedoch relativ und hängen stark von dem jeweils untersuchten System ab.

Neben diesen physikalischen Rahmenbedingungen sind auch der Zustand des Substrats und die Eigenschaften des Silans wichtig. So können unterschiedliche Arten von Substraten, oder schon unterschiedlich vorbereitete Substrate, wegen verschiedener Dichte der Hydroxylgruppen oder Gegenionen zu unterschiedlichen Ergebnissen in Verlauf und Form der Adsorption führen [150,152,154].

Hauptsächlich zwei Faktoren dominieren das Adsorptionsverhalten des Silans. Die eigentliche Adsorption wird durch die siliziumfunktionellen Gruppen des Silans bestimmt. Ihre Fähigkeit bei Anwesenheit von Wasser in Lösung oder an der Oberfläche zu hydrolysieren und anschließend eine chemische Bindung mit dem Substrat einzugehen, sowie bei trifunktionellen Silanen auch noch untereinander zu vernetzen und die Schicht zu stabilisieren, ist entscheidend. Gleichzeitig muß vermieden werden, daß die Hydrolyse schon zu einer verfrühten Aggregation der Silane in der Lösung führt, was die Adsorption behindert [95,150].

Der zweite Faktor, der das Adsorptionsverhalten des Silans bestimmt, wird durch die organofunktionelle Gruppe beeinflusst. Je länger die organofunktionelle Gruppe ist, desto größer ist die hydrophobe Wechselwirkung zwischen den Ketten. Deshalb bilden sich bei längererkettigen Silanen größere Oberflächenaggregate in Form von Adsorptionsinseln, während man bei kurzkettigen Silanen höchstens kleine Adsorptionscluster findet [152]. Kurzkettige Silane reagieren schneller mit dem Substrat als langkettige. Mit zunehmender Kettenlänge besteht außerdem die Gefahr, daß bei der Aggregation der Silanmoleküle die Gruppen blockiert werden, die für die Bindung an das Substrat verantwortlich sind [152], d.h., die Stabilität der Schicht wird beeinträchtigt.

Eine genau definierte Adsorptionsstruktur zu erzeugen, ist also extrem schwierig. Die Parameter Wassergehalt, Temperatur, Zustand des Substrats und Art des Silans bilden ein kompliziertes System.

In dem untersuchten Fall findet man keine Inseln adsorbierten Silans, sondern eher eine großflächige Adsorption (Abb. 4.25a). Die belegten und unbelegten Flächen sind jeweils mehrere  $\mu\text{m}^2$  groß und scharf abgegrenzt. Das Adsorptionsmuster läßt darauf

schliessen, daß die auf dem Quarzgut vorhandene Wasserschicht den Silanmolekülen nach dem ersten Kontakt eine optimale Beweglichkeit ermöglicht hat. Die endgültige Chemisorption setzt erst ein, nachdem die Silane über die hydrophobe Wechselwirkung der Ketten miteinander in Kontakt gekommen und großflächig aggregiert sind. Es ist anzunehmen, daß die Silanmoleküle dann auch untereinander vernetzt werden, was die Stabilität der Schicht zusätzlich erhöht. Die Höhe der Schicht, die bei Verwendung des Tapping-Modes ohne Verfälschung des Wertes ermittelt werden kann, zeigt, daß das Silan als Monoschicht adsorbiert wird.

Wegen des lateralen Auflösungsvermögens des Rasterkraftmikroskops von wenigen Nanometern, kann theoretisch nicht ausgeschlossen werden, daß neben den großen belegten Bereichen der Oberfläche auch kleine Silancluster vorhanden sind. Man findet jedoch keine Hinweise auf eine derartige zusätzliche Adsorbatstruktur. Die Oberflächen von unbehandelten und die nicht großflächig mit Silan belegten Bereiche von Quarzgut sehen identisch aus. Die Tendenz zu großflächiger Aggregation scheint bei der Silanisierung unter den gegebenen Bedingungen dominierend zu sein.

Grundsätzlich scheinen die Bedingungen für die Silanadsorption an Quarzgut und Quarzsand gleich zu sein, solange die Rahmenbedingungen während der Silanisierung identisch sind. Auch bei dem Nachweis von adsorbiertem Silan mit Reibungsmessungen an Quarzsand zeigen sich keine Inseln oder Cluster, sondern die Tendenz zu großflächiger Adsorption (Abb. 4.24). Die belegten Flächen sind zwar kleiner und faseriger, das kann jedoch auf topographische Besonderheiten (z.B. Plätze, die für die Adsorption energetisch besonders günstig sind) gegenüber der homogenen, glatten Quarzgutoberfläche zurückgeführt werden.

Einige Ergebnisse, die mit den Reibungsmessungen an Quarzsand gewonnen wurden, sind aber nicht eindeutig. So ist es z.B. unklar, ob die Stellen erhöhter Reibung, die in bestimmten Talsohlen zu finden sind, topographiebedingte Artefakte sind oder doch adsorbiertes Silan zeigen. Talsohlen oder vergleichbare kantige Strukturen sind für die Adsorption energetisch besonders günstig [86].

Es ist also mit den Reibungsmessungen möglich, Teile der Adsorbatstruktur nachzuweisen. Die erhaltenen Informationen sind jedoch noch unvollständig. Selbst wenn man die spezifische Verhaltensweise eines Silans bezüglich der Reibungsmessung kennt (erhöhte bzw. niedrigere Reibung gegenüber dem unbelegten Substrat), ist es schwierig einzuschätzen, ob bestimmte Strukturen auf topographische Artefakte oder

adsorbiertes Silan zurückzuführen sind. Außerdem ist es im Contact-Mode fast unmöglich, annähernd zuverlässige Informationen über die Höhe einer adsorbierten Schicht zu erhalten und damit Aussagen über den Zustand der Schicht (Mono- oder Mehrfachsicht) zu machen.

Um den Vorteil des Tapping-Modes gegenüber dem Contact-Mode bei rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen von Adsorbaten weiter zu untermauern, sind weitere Messungen erforderlich.

Manche Arbeiten berichten, daß Mehrfachsichten adsorbierten Silans während des Rasterns beschädigt werden können [150]. Deshalb wird eine Probe angefertigt, bei der das Quarzgut mit einer Silankonzentration behandelt wird, die einer vielfachen Überbelegung entspricht. Wie bei den vorhergehenden Versuchen wird wieder das Silan MEMO verwendet. Es wird erwartet, daß sich, wie oben beschrieben, zuerst eine Monoschicht bildet. Anschließend kommt es zur Adsorption weiterer Silanmoleküle. Diese weiteren Schichten adsorbierten Silans sind nicht mehr, wie die erste Schicht, chemisorptiv gebunden, sondern nur noch physisorptiv über die hydrophobe Wechselwirkung der organofunktionellen Gruppe. Es ist daher weniger Energie notwendig, um einzelne Moleküle wieder aus dieser Schicht herauszulösen. Im Contact-Mode reicht oft die von der Spitze des Rasterkraftmikroskops auf die Probe übertragene Energie aus, um diesen unerwünschten Effekt zu erzielen.

Um die Dicke der adsorbierten Silanschicht besser dokumentieren zu können, wird ausgenutzt, daß auf der sonst sehr ebenen Quarzgutoberfläche stellenweise kristalline Verunreinigungen vorhanden sind (Abb. 4.27). Die dreidimensionale Darstellung zeigt zwei größere und eine kleine kristalline Verunreinigung auf der sonst gewohnt ebenen Quarzgutoberfläche. Die Seitenlänge der größeren Kristalle beträgt 600 - 800 nm, ihre Höhe ca. 130 nm. Zur besseren Darstellung der Strukturen ist die z-Achse der Aufnahme fast dreifach überhöht. Die Streifen und die Stufe im hinteren Bereich der Aufnahme sind durch das Rastern bedingte Artefakte.

Den Zustand einer vergleichbaren Oberfläche nach einer Silan-Überbelegung zeigt Abbildung 4.28. Die z-Achse der dreidimensionalen Darstellung ist rund zweifach überhöht. Etwa in der Mitte der Aufnahme erkennt man wieder eine größere kristalline Verunreinigung. Im Vordergrund befinden sich mehrere kleine Kristalle. Die Seitenlänge des großen Kristalls beträgt 900 nm, seine Höhe fast 300 nm. Im Gegensatz zur unbelegten Probe sind die Übergänge von der Quarzgutoberfläche zum Kristall nicht

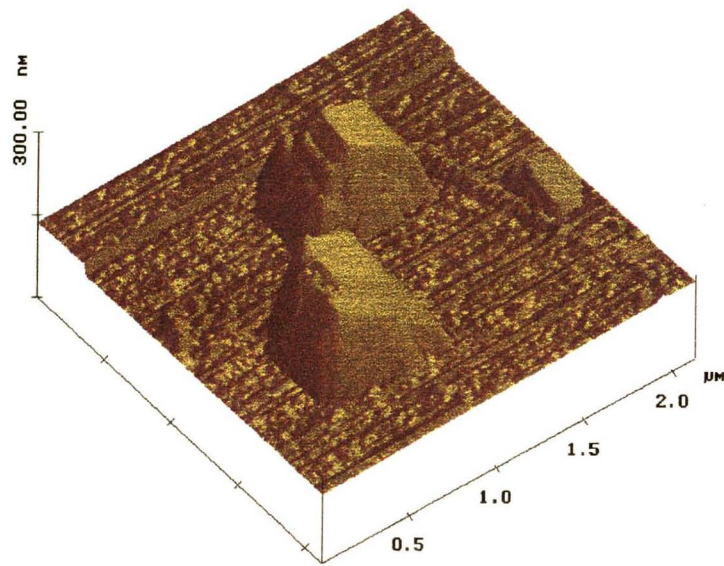


Abbildung 4.27: *Dreidimensionale Darstellung einer AFM-Aufnahme einer Quarzgutoberfläche mit kristallinen Verunreinigungen (Aufnahmetechnik: Tapping-Mode; Bildgröße:  $2100 \times 2100 \text{ nm}^2$ ; z-Achse ca. 3fach überhöht)*

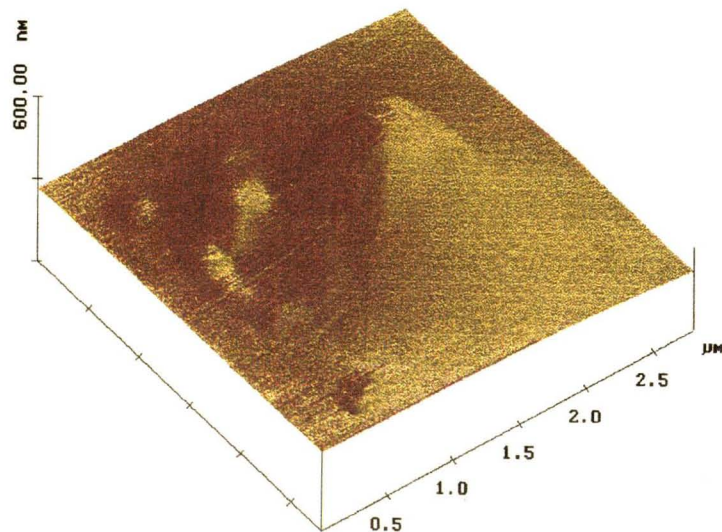


Abbildung 4.28: *Dreidimensionale Darstellung einer AFM-Aufnahme einer Quarzgutoberfläche mit kristallinen Verunreinigungen und starker Silan-Überbelegung (Aufnahmetechnik: Tapping-Mode; Bildgröße:  $2800 \times 2800 \text{ nm}^2$ ; z-Achse ca. 2fach überhöht)*

mehr scharfkantig, sondern sehr weich. Außerdem ist die Struktur des Quarzguts nicht mehr zu erkennen. Die exakte Dicke der Schicht läßt sich anhand der Aufnahme nicht bestimmen. Sie muß aber einem Vielfachen der Dicke einer Monoschicht entsprechen, da bei einer dünnen Schicht die Struktur des Quarzguts noch deutlich zu erkennen ist (Abb. 4.25a). Die Belegung scheint weitestgehend homogen zu sein. Die weichen Konturen an den Übergängen zwischen Quarzgut und Kristall deuten aber darauf hin, daß die Schichtdicke hier höher ist, als auf den ebenen Flächen.

Die Aufnahmen eines Gebietes blieben während der gesamten Zeit konstant. Auch nach mehrmaligem Abrastern waren keine Veränderungen festzustellen. Einzelne Aufnahmen wurden nicht gestört. Das deutet darauf hin, daß im Tapping-Mode keine Veränderungen der Struktur der Adsorbatschicht, weder durch das Abtragen größerer Bereiche, noch durch das Herauslösen einzelner Moleküle, stattfindet.

Das zeigt, daß die Kräfte, die im Tapping-Mode auf die Oberfläche wirken, gering genug sind, um auch die Strukturen nur leicht gebundener Adsorbate nicht zu beeinträchtigen. Diese Methode sollte also geeignet sein, auch die Adsorbatstrukturen von Molekülen zu untersuchen, die generell nur physisorptiv mit dem Substrat verbunden sind.

#### *Niotenside (C12E5) auf Quarz*

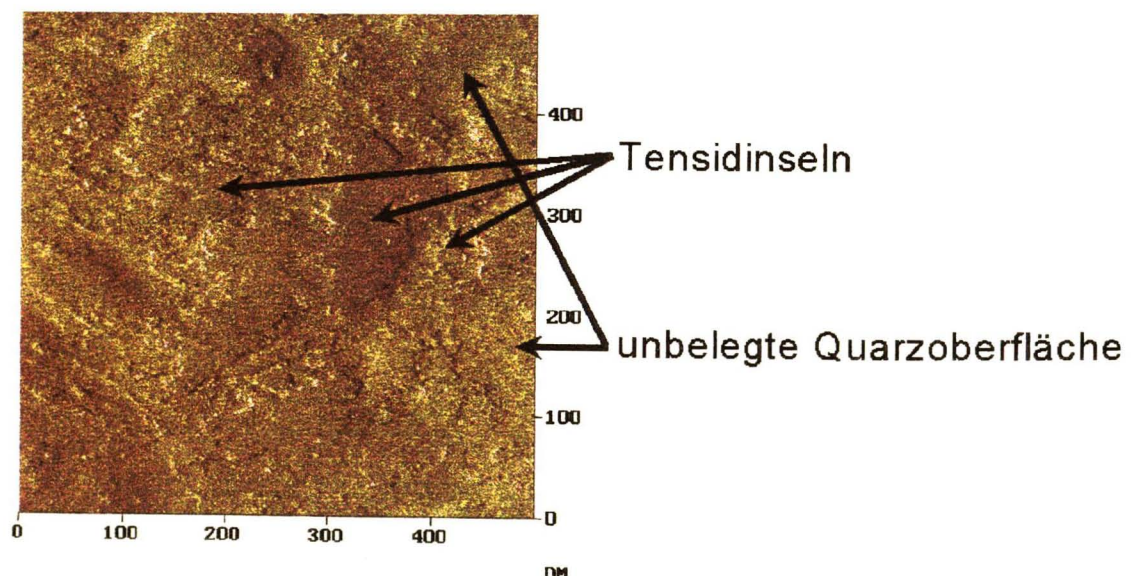
Anders als die in den obigen Abschnitten beschriebenen Silane besitzen Tenside und Cotenside im allgemeinen eine nicht so große Tendenz, mit dem Substrat eine feste chemische Bindung einzugehen. Dieses Verhalten ändert sich nur dann, wenn die Rahmenbedingungen für die Adsorption extrem gewählt werden, beispielsweise durch eine sehr hohe Temperatur [163,164,165,166]. Für die meisten Anwendungen sind derartige Verhältnisse aber nicht zu erwarten und werden daher für die weitere Behandlung von Adsorptionsphänomenen von Tensiden nicht in Betracht gezogen. Die Adsorption von Tensiden ist also geeignet, um zu überprüfen, ob mit dem Tapping-Mode des Rasterkraftmikroskops Adsorbatstrukturen chemisch nicht fest gebundener Moleküle auf natürlichen Oberflächen abgebildet werden können.

Das in dieser Arbeit für die systematischen Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop verwendete Tensid ist Pentaethylenglykol-monododecylether (C12E5). Es gehört zur Klasse der nichtionischen Tenside.



Das Substrat ist der aufbereitete, reine Quarzsand von MERCK. Dieser Sand besitzt eine fast vollständig amorphe Oberfläche. Seine Rauigkeit liegt zwischen dem des Sandes aus einem basischen Boden und dem des Sandes aus einer natürlichen Lagerstätte. Die durchschnittlichen Höhenunterschiede pro  $\mu\text{m}^2$  Fläche betragen 40 - 50 nm. Eine repräsentative Aufnahme seiner Oberfläche ist in Abbildung 4.17 dargestellt.

Es wurden drei Proben mit unterschiedlichen Bedeckungsgraden untersucht. Eine Probe ist unterbelegt (Bedeckungsgrad: ca. 50%), eine Probe etwa vollständig belegt (Bedeckungsgrad: ca. 100%) und eine Probe überbelegt (Bedeckungsgrad:  $> 100\%$ ) [120].

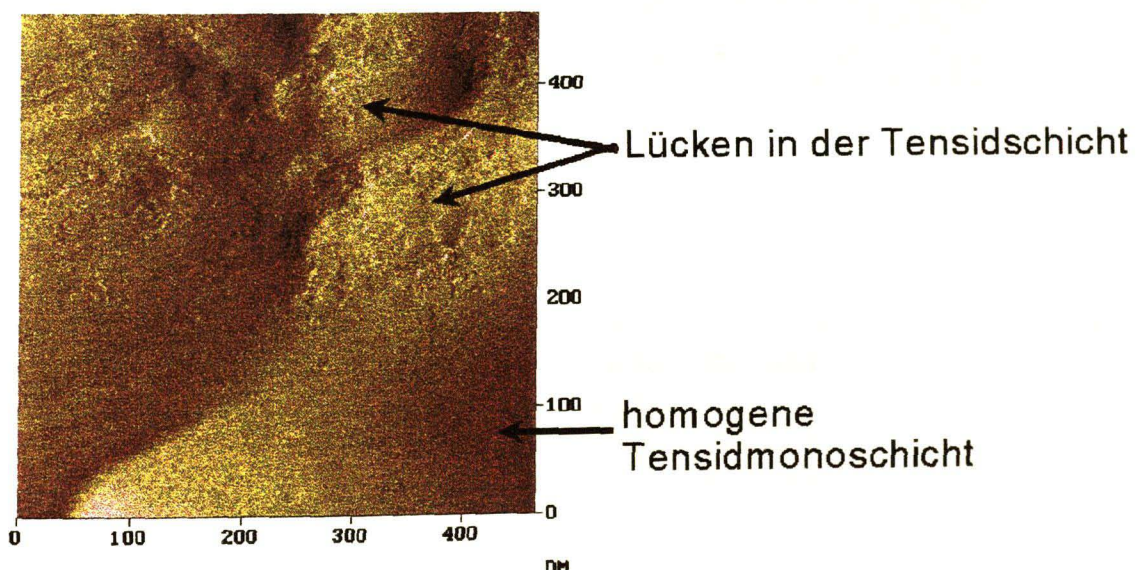


*Abbildung 4.29: AFM-Aufnahme einer mit C12E5 belegten Quarzoberfläche (Bedeckungsgrad: ca. 50%)  
Der Oberflächenausschnitt zeigt unterschiedlich große „Inseln“ adsorbierten Tensids  
(Aufnahmetechnik: Tapping-Mode; Bildgröße:  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ )*

Die Adsorbatstruktur der unterbelegten Probe ist in Abbildung 4.29 dargestellt. Der  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  große Ausschnitt der Oberfläche zeigt Adsorptionsinseln, deren Durchmesser 10 - 100 nm betragen. Viele dieser Inseln sind mit weiteren Inseln zu größeren

Gebieten verschmolzen. Die Höhendifferenz zwischen der unbelegten Quarzoberfläche und dem Adsorbat ist uneinheitlich, beträgt aber nur wenige Ångström. Das deutet darauf hin, daß das nichtionische Tensid C12E5 als molekulare Monoschicht auf der Oberfläche adsorbiert ist.

Daß die Adsorption dieses Tensids als Monoschicht Vorrang gegenüber der Ausbildung von Doppelschichten hat, zeigt Abbildung 4.30. In der unteren Hälfte der  $470 \times 470 \text{ nm}^2$  großen Aufnahme einer fast vollständig mit C12E5 belegten Quarzoberfläche erkennt man ein Gebiet, daß mit einer homogenen Monoschicht belegt ist. In der oberen Bildhälfte befinden sich noch Lücken in der Adsorbatschicht. Die Randhöhen zwischen belegter und unbelegter Oberfläche betragen auch hier nur wenige Ångström.

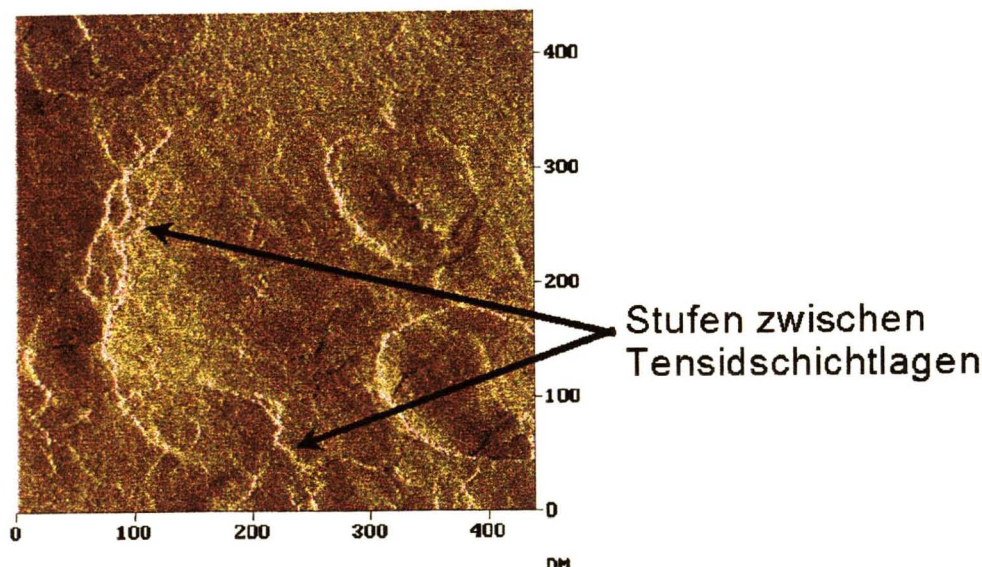


*Abbildung 4.30: AFM-Aufnahme einer mit C12E5 belegten Quarzoberfläche (Bedeckungsgrad: ca. 100%)  
Die untere Hälfte des Oberflächenausschnitts zeigt eine homogene Monoschicht adsorbierten Tensids, in der oberen Bildhälfte befinden sich noch einige Lücken in der Schicht  
(Aufnahmetechnik: Tapping-Mode; Bildgröße:  $470 \times 470 \text{ nm}^2$ )*

Mehrfachschichten des Tensids scheinen sich erst dann zu bilden, nachdem eine erste komplette Monoschicht vorhanden ist. Wie in der  $440 \times 440 \text{ nm}^2$  großen Abbildung 4.31 einer überbelegten Quarzoberfläche zu erkennen ist, entsteht dann jedoch keine



vollständige zweite Lage, sondern es kommt zu einer scheinbar willkürlichen Ausbildung von Schichten. Die Höhenunterschiede zwischen den Schichten liegen wieder im Bereich nur weniger Ångström.



*Abbildung 4.31: AFM-Aufnahme einer mit C12E5 belegten Quarzoberfläche (Bedeckungsgrad: > 100%)  
Der Oberflächenausschnitt zeigt die Struktur von in mehreren Schichten adsorbierten Tensids; es sind viele Stufen zwischen den einzelnen Schichten zu erkennen  
(Aufnahmetechnik: Tapping-Mode; Bildgröße:  $440 \times 440 \text{ nm}^2$ )*

Der Verlauf der Adsorption und die Art der Adsorbatstrukturen, hängt hauptsächlich davon ab, welcher Tensidtyp (ionisch oder nichtionisch) und welcher Substrattyp (hydrophil oder hydrophob) verwendet wird [166,167,168]. So findet man auf hydrophoben Substraten häufig geordnete Strukturen ionischer Tenside [167], sowie nicht-ionischer Tenside und Cotenside (Abb. 4.1-2). Zwar kann es auch auf hydrophilen Substraten zur Bildung geordneter Strukturen adsorbierten Tensids kommen [23], meist bilden sich hier aber ungeordnete Adsorbatstrukturen [166,168].

Welcher Mechanismus der Adsorption zugrunde liegt, kann mit Hilfe von Adsorptionsisothermen bestimmt werden [1]. In dem vorliegenden Fall der Adsorption des nichtionischen Tensids C12E5 an dem hydrophilen Substrat Quarzsand findet man

eine S-förmige Isotherme [1,120]. Dieser Isothermentyp besagt, daß bei niedrigen Tensidkonzentrationen nur wenige Tensidmoleküle aus der Lösung an der Oberfläche adsorbieren. Je mehr Moleküle sich jedoch auf der Oberfläche befinden, desto stärker verläuft bei Erhöhung der Konzentration die weitere Adsorption. Während die ersten Moleküle vereinzelt an statistisch auf der Oberfläche verteilten Stellen adsorbieren, dienen diese als Kondensationskeime für nachfolgende Moleküle. Dieser kooperative Effekt wird durch die hydrophobe Wechselwirkung der Alkylketten hervorgerufen [1].

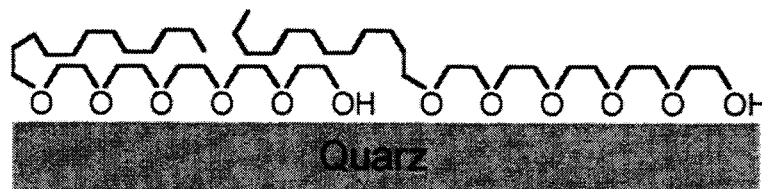
Der hier beschriebene Verlauf der Adsorption spiegelt sich auch in den Strukturen wider, die in den Abbildungen 4.29-31 dargestellt sind. Zuerst bestehen die Strukturen aus Inseln adsorbierten Tensids mit 10 - 100 nm Durchmesser, die sich um Kondensationskeime herum gebildet haben. Mit zunehmender adsorbierter Tensidmenge werden die Inseln größer und fangen an, mit anderen Inseln zu verschmelzen. Dieser Prozeß setzt sich fort, bis sich eine vollständige Monoschicht gebildet hat (Abb. 4.30). Primär bedingt durch die hydrophobe Wechselwirkung der Alkylketten des Tensids kommt die Adsorption jetzt aber nicht zum Stillstand, sondern es kommt zur Bildung von Mehrfachschichten (Abb. 4.31).

Auffällig ist die geringe Höhe der adsorbierten Tensidschicht. Der hydrophobe Teil des Tensids, die aus 12 Kohlenstoffatomen bestehende Alkylkette, hat eine Länge von ca. 1,5 nm. Die Schichtdicke beträgt aber nur einen Bruchteil dieser Länge. Der hydrophobe Teil von C12E5 zeigt damit ein völlig anderes Verhalten als der des Silans MEMO. Während die Kette des Silans senkrecht auf der Oberfläche steht, muß die Kette des Tensids entweder flach auf der Oberfläche liegen (bzw. auf der Schicht, die vom hydrophilen Teil des Tensids gebildet wird (Abb. 4.32a)) oder doch zumindest so stark von der linearen, senkrechten Form abweichen, daß sich die Höhe über der Substratoberfläche drastisch reduziert (Abb. 4.32b).

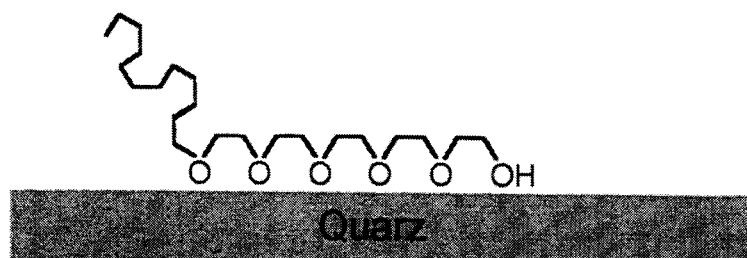
Für diesen Zustand können verschiedene Ursachen verantwortlich sein. Das Silanmolekül ist nur mit einer Hydroxylgruppe der Oberfläche verbunden. Die anderen Teile der siliziumfunktionellen Gruppe dienen der Vernetzung mit benachbart adsorbierten Silanmolekülen. Ein adsorbiertes Silan verbraucht also nur wenig Platz der Oberfläche (ca. 20 Å<sup>2</sup>). Dadurch haben die Ketten des Silans nur die Möglichkeit, sich in einer dichten Packung senkrecht zur Oberfläche zu orientieren. Im Fall des nicht-ionischen Tensids C12E5 liegen die Verhältnisse anders. Der hydrophile Teil des Tensids besteht aus einer Kette mit fünf Ethoxygruppen. Die Adsorption erfolgt über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Hydroxylgruppen des Substrats [1]. Der

Platzbedarf des hydrophilen Teils des Tensids (ca.  $75 \text{ \AA}^2$ ) übertrifft den des Silans um ein Vielfaches. Die Bildung einer dichten Packung der Alkylketten ist nicht möglich (Abb. 4.33).

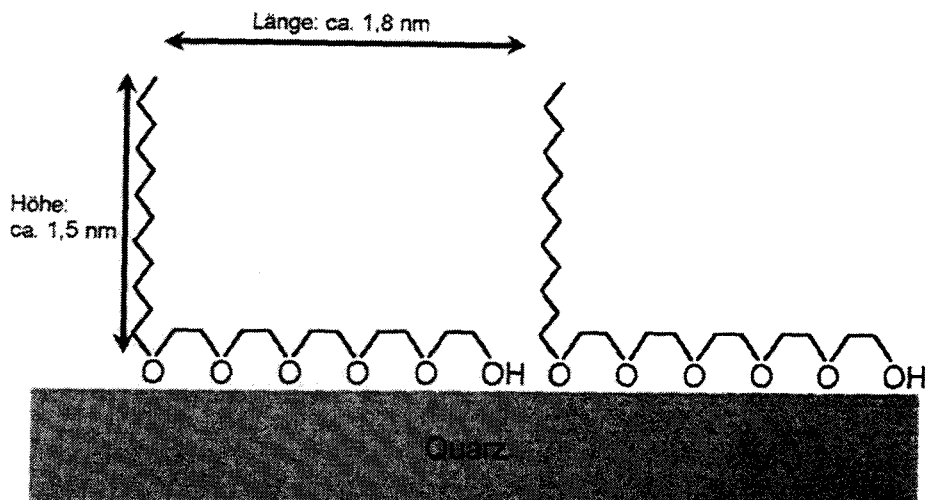
- a) Wechselwirkung zwischen den hydrophoben Abschnitten der Kopfgruppe des Tensids und den Alkylketten



- b) Abweichung der Struktur der Alkylkette von der gestreckten Konfiguration



**Abbildung 4.32:** *Zwei theoretisch mögliche Anordnungen des Tensids C12E5 auf der Quarzoberfläche zur Erklärung der geringen Höhe der adsorbierten Schicht von nur wenigen Ångström. (Die Hydroxylgruppen des Substrats sind nicht eingezeichnet)*



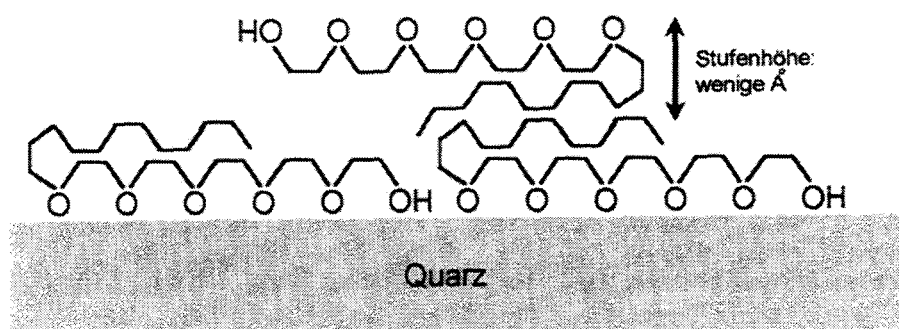
*Abbildung 4.33: Schematische Darstellung der Längenverhältnisse des Tensids C12E5 zwischen der auf dem Quarzsubstrat adsorbierten Kopfgruppe und der Alkylkette. Der Abstand zwischen den Ketten ist zu groß, als daß sie eine dichte Packung bilden könnten.*

Wenn die Hydrophobie der Kohlenstoffatome der Ethoxygruppen groß genug ist, könnte die Alkylkette flach auf der ersten adsorbierten Schicht des Tensids liegen (Abb. 4.32a). Man kann annehmen, daß die kurzen Kohlenstoffketten der Ethoxygruppen eine attraktivere Umgebung darstellen, als die wässrige Lösung, aus der das Tensid adsorbierte.

Eine ähnliche Anordnung kann auch der Grund für die geringen Stufenhöhen bei der Adsorption von Mehrschichten sein, wie sie bei der in Abbildung 4.31 gezeigten Struktur gefunden werden. In diesem Fall wäre die anziehende hydrophobe Wechselwirkung zwischen den Alkylketten der verschiedenen Schichten für den Aufbau der Adsorbatstruktur verantwortlich (Abb. 4.34). Ähnlich, wie im vorhergehenden Absatz beschrieben, stellen hier die unpolaren Alkylketten der adsorbierten Tenside eine attraktivere Umgebung für die Alkylketten nachfolgender Tenside dar als die polare wässrige Lösung.

Bei einer Adsorbatstruktur, wie sie in Abbildung 4.33 dargestellt ist, wäre es möglich, daß die von der Spitze des Rasterkraftmikroskops auf die Probe übertragene Kraft ausreicht, um die Alkylketten des Tensids zum Ausweichen zu zwingen. In diesem Fall

würde man ebenfalls eine Schichtdicke von nur wenigen Ångström detektieren und nicht den unter diesen Umständen zu erwartenden Wert von ca. 1,5 nm.



*Abbildung 4.34: Schematische Darstellung des Aufbaus von Mehrschichten des adsorbierten Tensids C12E5 auf Quarz. Die Anziehung zwischen den einzelnen Schichten beruht auf hydrophober Wechselwirkung. Die Schichtabstände der parallel zur Quarzoberfläche angeordneten Moleküle betragen nur wenige Ångström. (vgl. Abb. 4.31)*

Die oben beschriebenen Adsorptionsphänomene sind nicht alleine für C12E5 charakteristisch. Weitere Messungen an anderen Polyethylenglykol-n-Alkylethern (C16E5, C18E5, C12E9) zeigen ein vergleichbares Verhalten. Eine konkrete Abhängigkeit der Adsorbatstruktur von der Länge der Alkylkette oder von der Anzahl der Ethylenglykolgruppen konnte bisher mit dem Rasterkraftmikroskop nicht nachgewiesen werden.

Es konnte gezeigt werden, daß sich das Rasterkraftmikroskop nicht nur hervorragend zur Untersuchung von unbelegten Mineraloberflächen eignet, sondern auch zuverlässige Aufnahmen von natürlichen Oberflächen zuläßt, die eindeutig die Struktur adsorbierter Substanzen erkennen lassen.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts lassen den Schluß zu, daß die am besten geeignete Einsatzart des Rasterkraftmikroskops für die Untersuchung von Adsorbatstrukturen auf natürlichen Oberflächen der Tapping-Mode ist. Bei diesem Verfahren ist die Gefahr,

die Strukturen adsorbierter Moleküle während der Messung in irgendeiner Weise zu beeinträchtigen, am geringsten. So konnten die Aufnahmen von nur physisorptiv gebundenen Tensiden und von Mehrfachschichten von Silanen und Tensiden angefertigt werden.

Wegen der im Vergleich zur Dicke einer Monoschicht des adsorbierten Moleküls großen Höhenunterschiede des natürlichen Substrats ist es nicht sinnvoll, die topographische Darstellung der Aufnahmen für die Auswertung zu verwenden. Besser ist in diesem Fall die erste Ableitung der Topographie. Selbst an rauheren Substratstrukturen oder an Hängen sind die Grenzen von Monoschichten deutlich zu erkennen.

Man ist bei der Untersuchung von natürlichen Oberflächen, wie Mineralen, nicht mehr auf extrem ebene Ausnahmefälle angewiesen [169], oder auf Fälle beschränkt, bei denen eine hohe Adsorbatkonzentration eine massive Änderung der Topographie bewirkt [170]. Anders als in bisherigen Fällen [171] ist die zuverlässige Identifizierung von Adsorbatstrukturen auf Mineraloberflächen allgemein gewährleistet.

Welche Ursachen letztlich für die geringe Dicke der Tensidschicht auf Quarz verantwortlich sind, läßt sich allein mit der Methode der Rasterkraftmikroskopie nicht sagen. Das Auflösungsvermögen ist nicht hoch genug, um diese Fragen zuverlässig beantworten zu können. Das Verhalten des Adsorbats auf molekularer Ebene läßt sich aber durch den zusätzlichen Einsatz spektroskopischer Methoden klären. Eine solche Methode ist die oberflächenverstärkte Ramanstreuung (SERS), mit der Informationen über das Verhalten von Molekülen an Oberflächen erhalten werden können. Im nächsten Abschnitt wird diese Methode angewandt, um die Adsorption von nichtionischen Tensiden an hydrophilen Oberflächen zu untersuchen.

## **4.2 Spektroskopische Untersuchung von Adsorbatstrukturen**

### *Nichtionische Tenside auf Ag-Elektroden*

Die in Abschnitt 4.1.2.2 beschriebenen rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen der Adsorption von nichtionischem Tensid auf einer natürlichen Quarzoberfläche haben ergeben, daß die Höhe einer Monoschicht nur wenige Ångström beträgt. Die Messungen wurden aber an der Luft und nicht in Lösung durchgeführt. Im folgenden soll überprüft werden, ob die mit dem Rasterkraftmikroskop erzielten Ergebnisse dennoch auch auf Proben, die sich in Lösung befinden, übertragen werden dürfen, oder nur den Spezialfall einer getrockneten Probe repräsentieren. Der Begriff „getrocknete Probe“ bezieht sich dabei lediglich auf eine Probe, die sich nicht mehr in einer wässrigen Lösung befindet. Es ist weiterhin davon auszugehen, daß auf der hydrophilen Oberfläche des Mineralsubstrats ein dünner kondensierter Wasserfilm vorhanden ist.

Die Überprüfung erfolgt mit der spektroskopischen Methode der oberflächenverstärkten Ramanstreuung (SERS). Diese Methode liefert wegen der großen Abhängigkeit der Signalstärke vom Abstand einer Molekülgruppe vom Substrat Informationen darüber, wie das Molekül adsorbiert ist. Man erhält nur Signale von Molekülgruppen, die sich wenige Ångström vom Substrat entfernt befinden.

Die Substanzen, die spektroskopisch untersucht werden, sind die beiden nichtionischen Tenside vom Typ Polyethylenglykolalkylether C12E8 und C16E8.

Als Substrat dient eine Silberelektrode. Silber besitzt, wie Quarz und die meisten anderen Minerale, eine hydrophile Oberfläche. Tenside mit Polyethylenglykolketten adsorbieren an Silber, genauso wie an Quarz, über die Sauerstoffatome des hydrophilen Molekülabschnitts. Während an Quarz die Bindung aber zwischen den Sauerstoffatomen des Sorptivs und den OH-Gruppen des Substrats über Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt, herrscht an Silber eine attraktive Wechselwirkung zwischen der Metalloberfläche und den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs. Die Polyethylenglykolketten verhalten sich dabei wie eine Lewis-Base [172]. Um das grundlegende Adsorptionsverhalten der Tenside an Mineraloberflächen zu untersuchen, ist es daher zulässig, eine Silberelektrode als Modelloberfläche zu verwenden. Ferner ist



es möglich, durch das Anlegen entsprechender Spannungen, Substrate mit unterschiedlichen Oberflächenladungen zu erzeugen.

Die Silberelektrode wird in Gegenwart eines Tensids in-situ in einem Oxidations-Reduktions-Zyklus (ORC) aufgerauht. Als Elektrolyte werden jeweils  $10^{-1}$  molare Lösungen von KBr, NaSCN und NaClO<sub>4</sub> verwendet. Der Elektrolytlösung von ca. 1 ml werden 100  $\mu$ l  $10^{-2}$  molarer Tensidlösung zugegeben. Mit einer Schrittweite von 0,1 V werden Spektren aufgenommen, die aus 20 Scans mit je einer Sekunde Integrationszeit bestehen. Die auf die Probe wirkende Laserleistung während der Messungen beträgt jeweils ca. 8 mW (Durchmesser des Laserstrahls: ca. 1  $\mu$ m). Auf diese Weise erhält man kontinuierlich Informationen über das Verhalten adsorbierter Tenside auf positiven (-0,1 V), neutralen (point of zero charge, pzc; ca. -0,6 V) und auf stark negativen (< -1,5 V) Oberflächen. Die Spannungsangaben beziehen sich auf die Standardkalomelektrode (SCE).

Um den Peaks der experimentell erhaltenen Spektren leichter entsprechende Molekülschwingungen zuordnen zu können, wird zusätzlich eine ab initio Berechnung eines Polyethylenglykolalkylethers vorgenommen. Die Berechnung wird mit dem Programm Gaussian 94 [173] auf einem Cray T 90 Computer durchgeführt. Um unnötig lange Rechenzeiten zu vermeiden, beschränkt man sich bei diesem Modell auf den relativ kleinen Vertreter der Klasse dieser nichtionischen Tenside C5E1. Die Erfahrung hat gezeigt, daß meist schon die Berechnung kleiner Moleküle einer Klasse ausreichende Informationen über das Schwingungsverhalten der gesamten Molekülklasse liefert. Im ersten Schritt optimiert das Programm unter Verwendung des Hartree-Fock (HF) 6-31G\* Basissatzes die Geometrie des Moleküls. Danach werden die Kraftkonstanten berechnet und man erhält die Schwingungsfrequenzen und die entsprechenden Intensitäten der IR- und Ramansignale. Die Angabe der Schwingungsfrequenzen in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) ist bei dieser Methode im Durchschnitt 10% zu hoch. Deshalb werden alle Werte mit dem konstanten Skalierungsfaktor 0,89 multipliziert [173].

Abbildung 4.35 zeigt die Ramanspektren der Tenside C12E8 und C16E8 im polykristallinen Zustand. Die Spektren wurden mit einem FT-Raman Spektrometer (RSF-100; Bruker) aufgenommen, und bestehen aus 100 Scans zu je einer Sekunde. Die Laserleistung betrug während der Messung 600 mW. Die beiden Spektren sind fast identisch. Es gibt nur eine Verschiebung der relativen Intensitäten der Peaks bei  $1280 \text{ cm}^{-1}$  und  $1296 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Peaks spielen jedoch bei der weiteren Betrachtung der SERS-Spektren keine wesentliche Rolle.

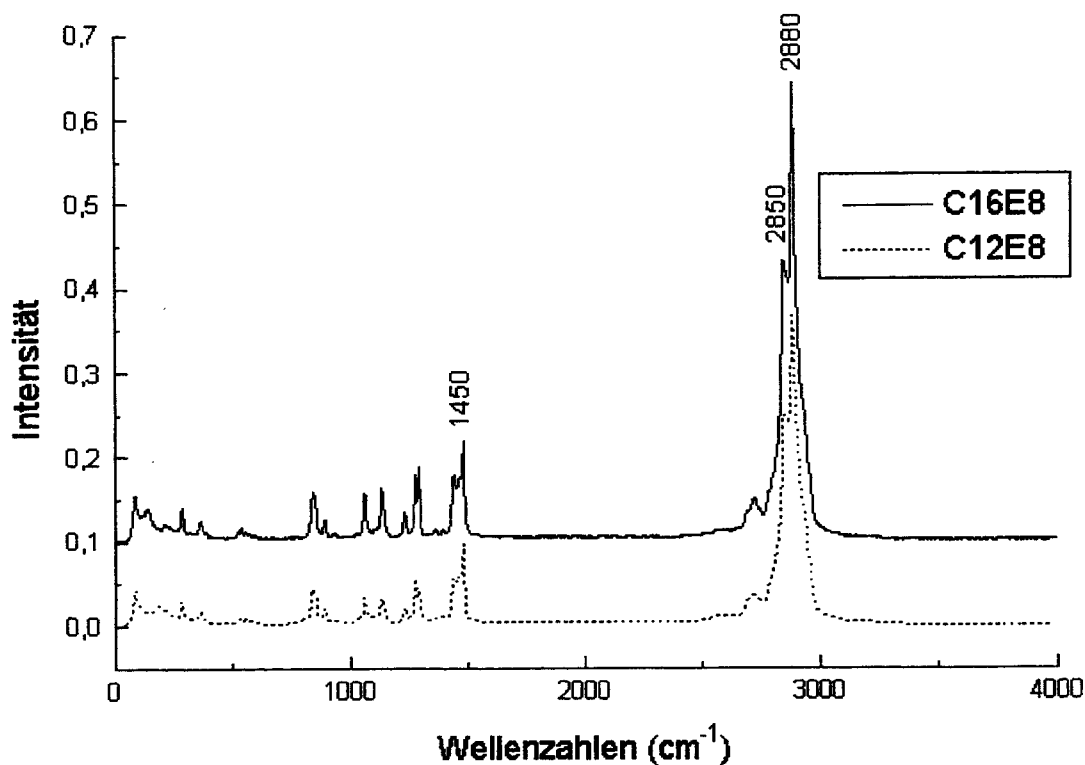


Abbildung 4.35: Ramanspektren der beiden nichtionischen Tenside C12E8 und C16E8 im polykristallinen Zustand (Basis von C16E8 ist gegenüber C12E8 erhöht)

Die Signale, die zwischen  $2800\text{ cm}^{-1}$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  auftreten, sind etwa fünfmal stärker als die intensivsten Signale unterhalb von  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Diese Signale werden der hydrophoben Alkylkette zugeordnet. Die Berechnung des Spektrums von C5E1 ergibt, daß die Schwingungen, die unter Beteiligung der Sauerstoffatome ablaufen, alle unterhalb von  $1100\text{ cm}^{-1}$  liegen. Abbildung 4.36 zeigt eine solche Schwingung, deren Frequenz zu  $1092\text{ cm}^{-1}$  berechnet wurde. Dies wird durch Messungen an reinen Polyethylenoxidentketten und Tensiden, deren hydrophiler Teil ebenfalls aus Ethylenoxidgruppen besteht (Triton X-100) nach der Zuordnung der Molekülschwingungen bestätigt [174,175]. Vergleicht man die Peaks, die durch Schwingungen der Sauerstoffatome zustande gekommen sind, mit dem größten Peak bei  $2883\text{ cm}^{-1}$ , so hat dieser sogar die zehnfache Stärke.

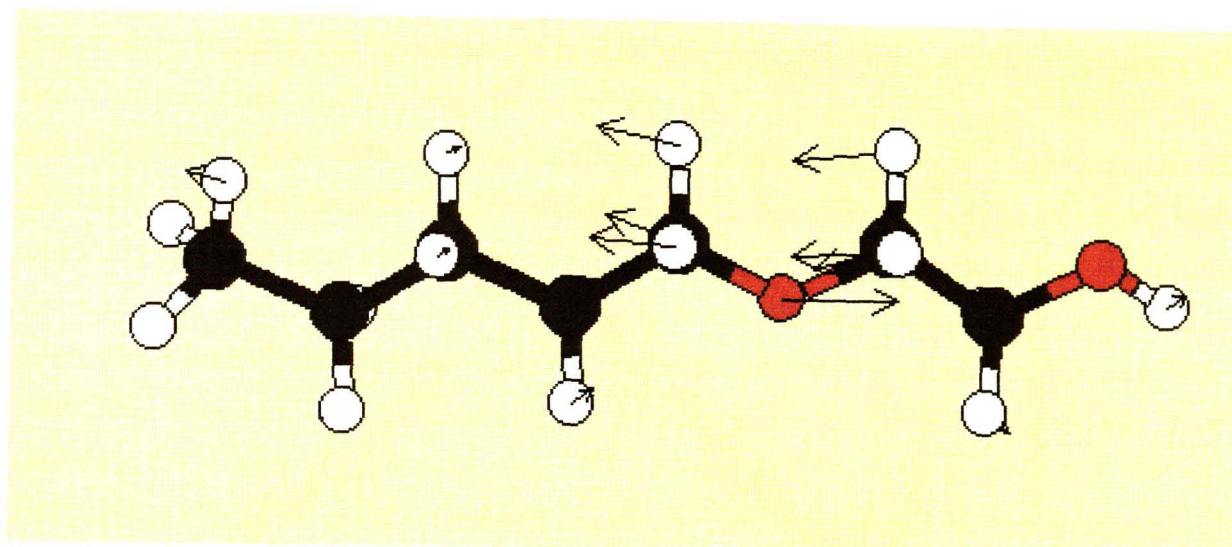


Abbildung 4.36: *Eigenvektoren einer COC-Schwingung von C5E1*  
*Berechnete Frequenz:  $1092\text{ cm}^{-1}$*   
*(weiss: Wasserstoff; schwarz: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff)*

Die Betrachtung der Ergebnisse der oberflächenverstärkten Ramanstreuung der Tenside an der Silberelektrode soll in zwei Teilen erfolgen. Im ersten Teil soll der vordere Bereich der Spektren ( $< 2000\text{ cm}^{-1}$ ) (Abb. 4.37) ausgewertet werden, im zweiten Teil der hintere Bereich ( $> 2000\text{ cm}^{-1}$ ) (Abb. 4.41-43).

Der vordere Bereich der Spektren zeigt kaum Signale, die eine einheitliche Auswertung zulassen. Die meisten Peaks tauchen nur sporadisch bei bestimmten Spannungen auf und heben sich selten deutlich vom Hintergrundrauschen ab. Dieses Verhalten ist bis auf geringfügige Variationen unabhängig vom Elektrolyten oder der Alkylkettenlänge des Tensids. Die minimalen Unterschiede können möglicherweise auf Wechselwirkungen der Ionen in der Lösung ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) mit dem Adsorbat zurückgeführt werden. Schon früher ist beobachtet worden, daß Lösungsmittelleffekte für die Verschiebung relativer Intensitäten von SERS-Signalen verantwortlich sein können [176]. Die einzige Ausnahme stellt ein Signal bei ca.  $1450\text{ cm}^{-1}$  dar. Es ist fast über den gesamten durchfahrenen Spannungsbereich vorhanden. Die Signalstärke ist aber auch hier bedeutend geringer als im Ramanspektrum der polykristallinen Substanz. Stellvertretend zeigt Abbildung 4.37 ein SERS-Spektrum des vorderen Bereichs. Es wurde mit C12E8 in KBr bei  $-0,9\text{ V}$  aufgenommen. Das Signal bei ca.  $1450\text{ cm}^{-1}$  wird einer  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung der hydrophoben Alkylkette zugeordnet [172,175,177,178,179] (Abb. 4.38).



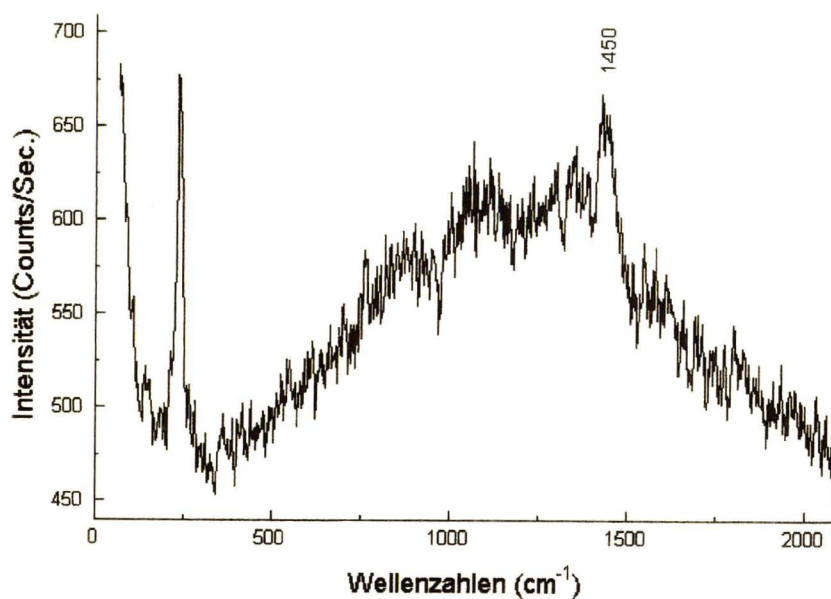


Abbildung 4.37: Spektralbereich ( $< 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) des SERS-Spektrums von ca.  $10^{-3} \text{ M}$  C12E8 in  $10^{-1} \text{ M}$  KBr auf einer Ag-Elektrode bei  $-0,9 \text{ V}_{\text{SCE}}$

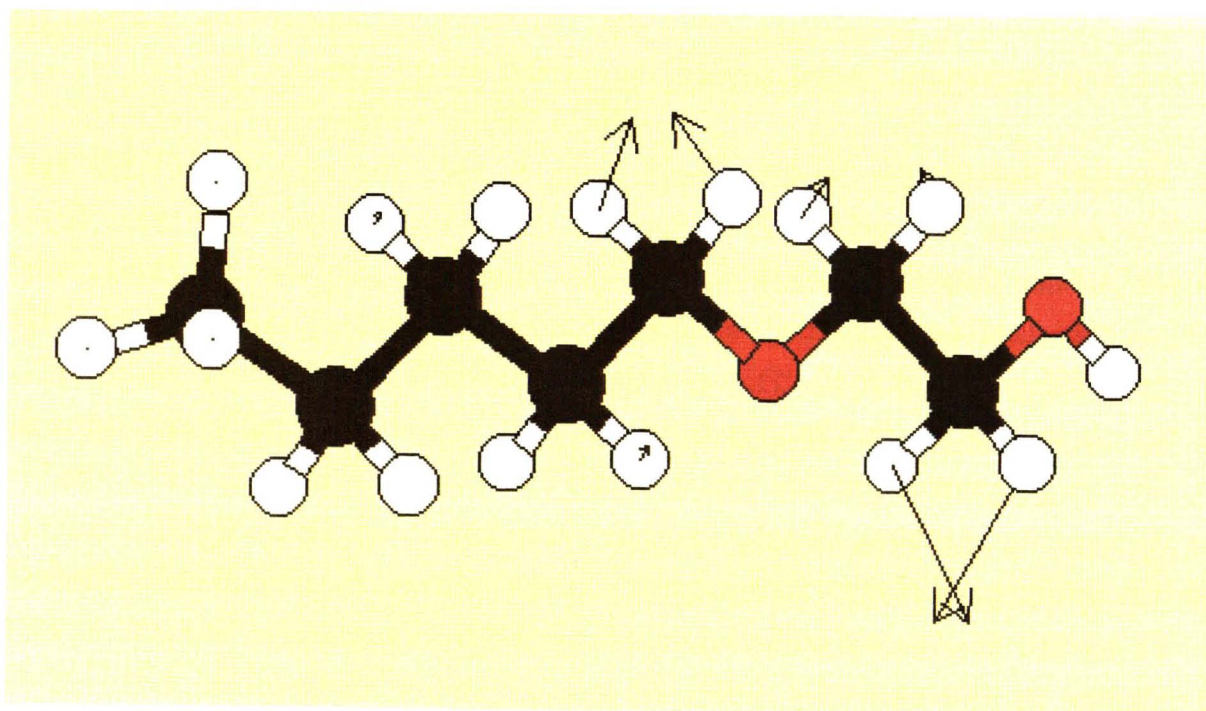


Abbildung 4.38: Eigenvektoren einer  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung von C5E1  
 Berechnete Frequenz:  $1507 \text{ cm}^{-1}$   
 Experimentell ermittelte Frequenz: ca.  $1450 \text{ cm}^{-1}$

Der hintere Bereich der Spektren (Abb. 4.41-43) zeigt ein völlig anderes Verhalten als der Vordere. Hier sind die Signale zwischen  $2800\text{ cm}^{-1}$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$ , die den CH-Schwingungen zugeordnet werden, deutlich zu erkennen. Dabei stellt man fest, daß es, abhängig vom Vorzeichen der Oberflächenladung der Silberelektrode, zu einer Veränderung der relativen Intensitäten der Peaks kommt. Das deutet auf eine Änderung der Lage der adsorbierten Moleküle hin. Dieses Verhalten ist für beide Tenside bei allen drei Elektrolyten prinzipiell gleich. Lediglich die absoluten Intensitäten sind verschieden, was auf die unterschiedliche Wirksamkeit der Elektrolyte bei der Aufrauung der Elektrode während des ORC zurückgeführt werden kann, mit der die Erzeugung von Strukturen verbunden ist, die für die Signalverstärkung verantwortlich sind. Da die beste Aufrauung der Silberelektrode und damit auch die größten Intensitäten der Peaks erreicht werden, wenn KBr eingesetzt wird, sind sämtliche in dieser Arbeit abgebildeten SERS-Spektren mit diesem Elektrolyten aufgenommen worden.

Für die Auswertung des hinteren Bereichs der Spektren wird die symmetrische (Abb. 4.39) und die asymmetrische CH-Streckschwingung (Abb. 4.40) betrachtet. In den Spektren der polykristallinen Substanzen befinden sich die Peaks bei  $2850\text{ cm}^{-1}$  (symmetrisch) und  $2880\text{ cm}^{-1}$  (asymmetrisch). Das Signal der asymmetrischen Schwingung ist dabei bedeutend stärker (ca. 45-60%) als das der Symmetrischen (Abb. 4.35).

Die SERS-Spektren von C12E8 und C16E8, die auf einer positiv geladenen Silberoberfläche adsorbiert sind, zeigen immer noch das stärkste Signal für die asymmetrische CH-Streckschwingung (Abb. 4.41). Es ist hier aber nur noch wenig intensiver (ca. 10-15%) als das der symmetrischen Schwingung. Außerdem kommt es im Vergleich zur polykristallinen Substanz zu einer Verschiebung der Peaks um etwa  $30\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ . Der Peak der symmetrischen Schwingung befindet sich nun bei ca.  $2880\text{ cm}^{-1}$  (statt  $2850\text{ cm}^{-1}$ ) und der Peak der asymmetrischen Schwingung bei ca.  $2920\text{ cm}^{-1}$  (statt  $2880\text{ cm}^{-1}$ ). Derartige Verschiebungen können ein Hinweis darauf sein, daß sich die Stärke der Bindung zwischen Substrat und Sorptiv verändert hat. Abbildung 4.41 zeigt ein SERS-Spektrum von C12E8 bei  $-0,1\text{ V}$ .

Auf einer neutralen Oberfläche zeigen die SERS-Spektren der beiden Tenside, daß die Signale der symmetrischen und der asymmetrischen CH-Streckschwingung etwa identische Intensitäten besitzen (Abb. 4.42). Die Position der Peaks ist, wie auf der positiven Oberfläche, zu höheren Werten verschoben (ca.  $30\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ ). Die Intensität der Spektren, die auf neutraler Oberfläche aufgenommen werden, ist geringer als auf positiver Oberfläche. Das kann damit begründet werden, daß beim Übergang von positiver

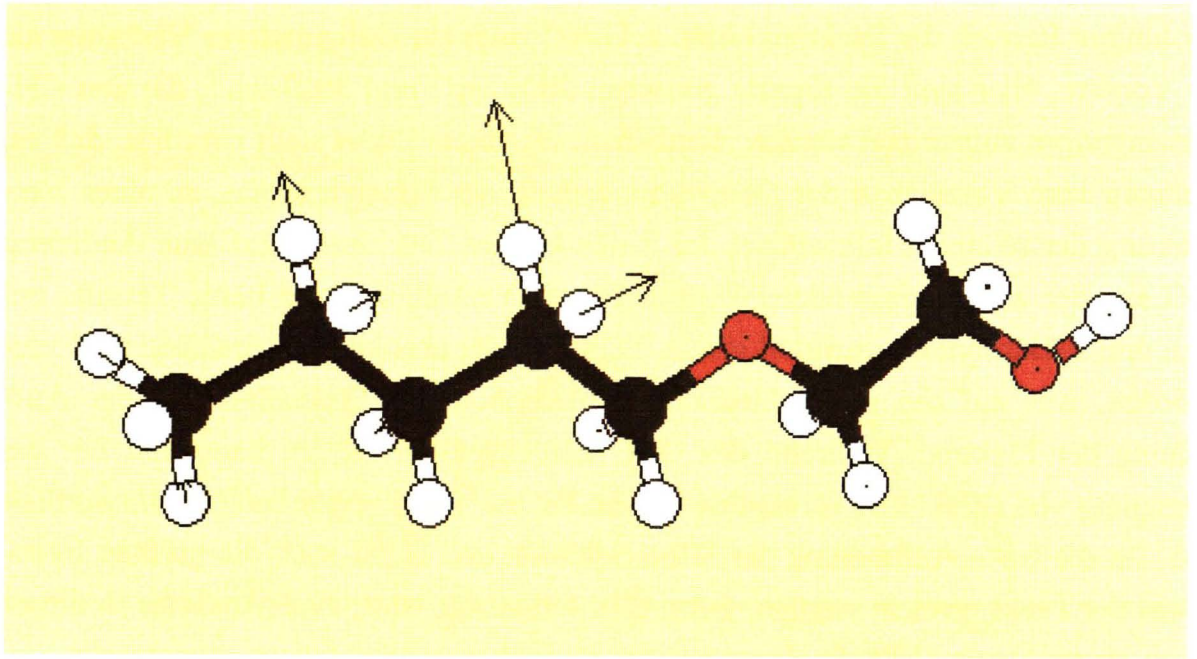


Abbildung 4.39: *Eigenvektoren der symmetrischen CH-Streckschwingung von C5E1*  
 Berechnete Frequenz:  $2774\text{ cm}^{-1}$   
 Experimentell ermittelte Frequenz (polykristallin): ca.  $2850\text{ cm}^{-1}$

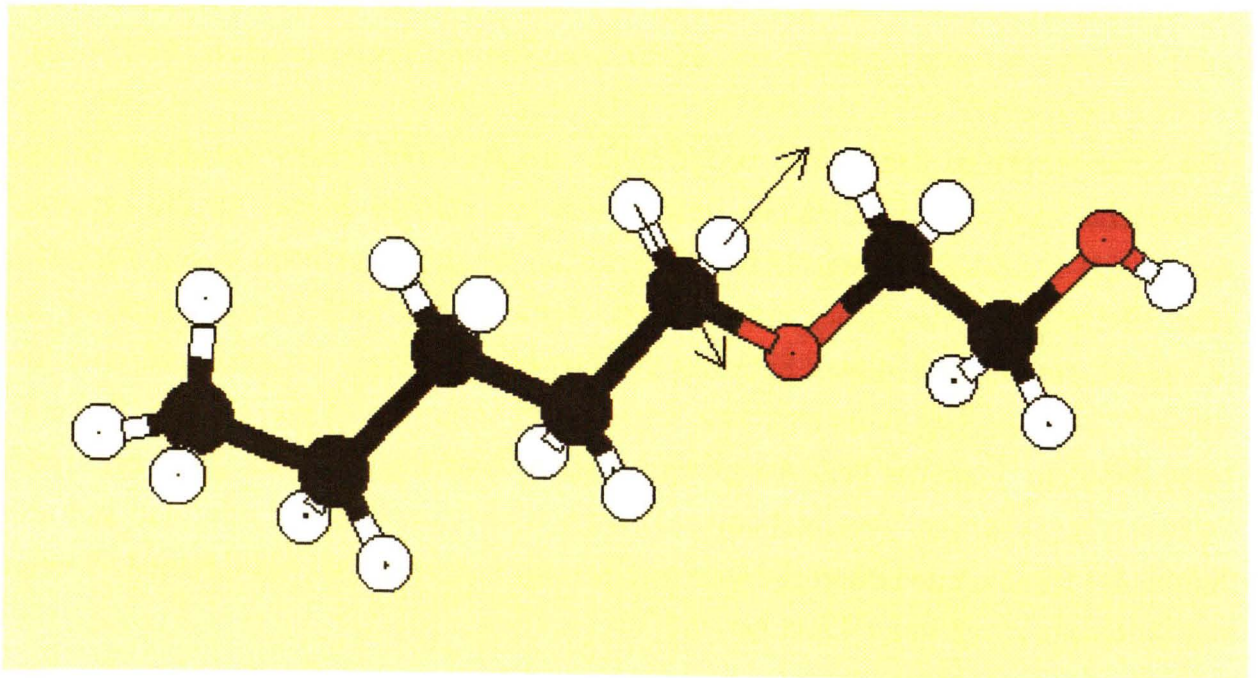


Abbildung 4.40: *Eigenvektoren der asymmetrischen CH-Streckschwingung von C5E1*  
 Berechnete Frequenz:  $2824\text{ cm}^{-1}$   
 Experimentell ermittelte Frequenz (polykristallin): ca.  $2880\text{ cm}^{-1}$

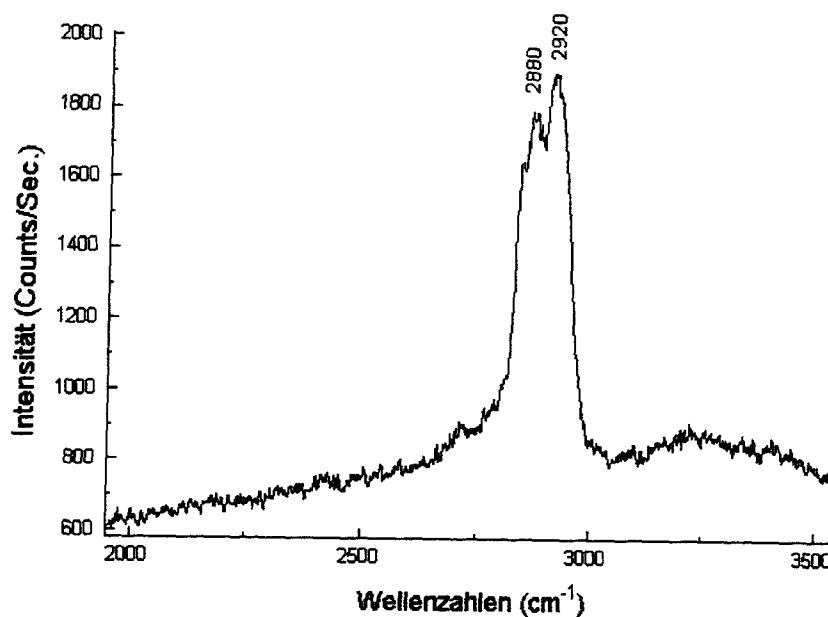


Abbildung 4.41: Spektralbereich ( $> 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) des SERS-Spektrums von ca.  $10^{-3} \text{ M}$  C12E8 in  $10^{-1} \text{ M}$  KBr auf einer Ag-Elektrode bei  $-0,1 \text{ V}_{\text{SCE}}$  (positive Oberflächenladung)

zu negativer Oberflächenladung die negativen Ionen desorbieren und die Tensidmoleküle dabei teilweise vorübergehend mit von der Oberfläche gelöst werden. In Abbildung 4.42 ist ein SERS-Spektrum von C16E8 bei  $-0,5 \text{ V}$  dargestellt.

Auf negativ geladenen Oberflächen ist das Signal der symmetrischen Schwingung in den SERS-Spektren stärker (ca. 10%) als das der Asymmetrischen (Abb. 4.43). Die Peaks sind hier zu 20-40  $\text{cm}^{-1}$  geringeren Werten hin verschoben (ca.  $2820 \text{ cm}^{-1}$  statt  $2850 \text{ cm}^{-1}$  bei der symmetrischen, und ca.  $2850 \text{ cm}^{-1}$  statt  $2880 \text{ cm}^{-1}$  bei der asymmetrischen Schwingung). Bei dem SERS-Spektrum, das mit C16E8 bei  $-1,3 \text{ V}$  aufgenommen wurde (Abb. 4.43), fällt außerdem eine ausgeprägte Ausbuchtung auf der rechten Flanke bei ca.  $2910 \text{ cm}^{-1}$  auf. In den Spektren der polykristallinen Tenside findet man bei ca.  $2930 \text{ cm}^{-1}$  nur eine kleine Schulter an der Flanke. Die Zuordnung dieses Signals ist nicht eindeutig. Meist wird es als Schwingung der endständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppe der Alkylkette interpretiert [177,179]. Die absolute Intensität der Spektren, die auf negativ geladenen Oberflächen aufgenommen werden, ist beträchtlich höher als auf der positiven oder neutralen Elektrode. Die maximale Intensität wird bei allen Spektren bei ungefähr  $-1,3 \text{ V}$  erreicht.



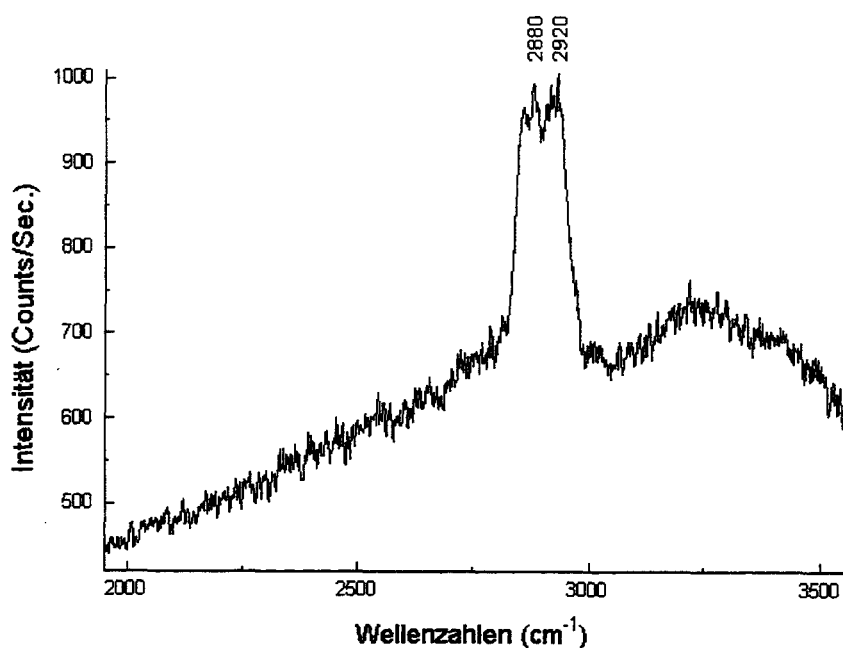


Abbildung 4.42: Spektralbereich ( $> 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) des SERS-Spektrums von ca.  $10^{-3} \text{ M}$  C16E8 in  $10^{-1} \text{ M}$  KBr auf einer Ag-Elektrode bei  $-0,5 \text{ V}_{\text{SCE}}$  (elektrisch neutrale Oberfläche)

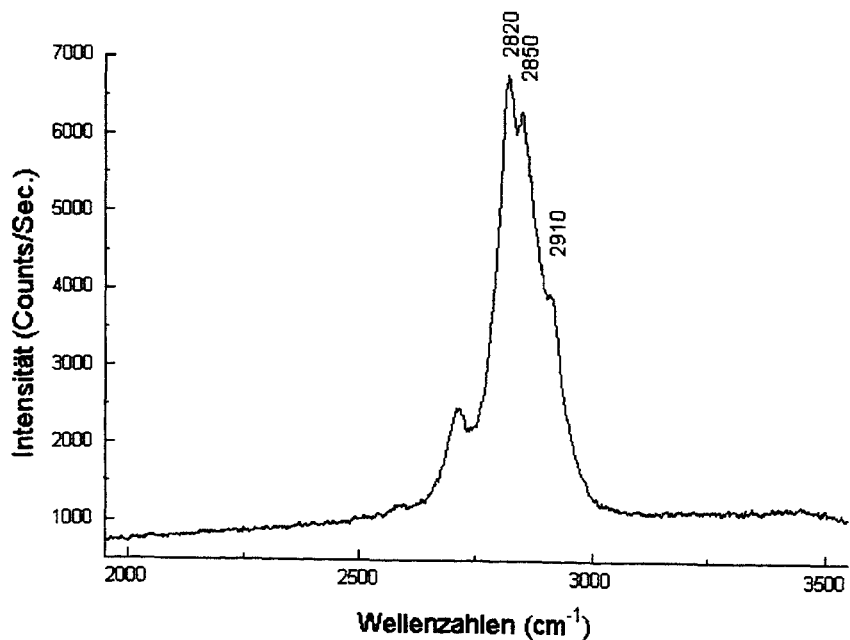


Abbildung 4.43: Spektralbereich ( $> 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) des SERS-Spektrums von ca.  $10^{-3} \text{ M}$  C16E8 in  $10^{-1} \text{ M}$  KBr auf einer Ag-Elektrode bei  $-1,3 \text{ V}_{\text{SCE}}$  (negative Oberflächenladung)

Im Gegensatz zu den polykristallin aufgenommenen Ramanspektren zeigen die SERS-Spektren von C12E8 und C16E8 auf der Silberelektrode keinen gravierenden Intensitätsunterschied zwischen den Signalen der symmetrischen und der asymmetrischen CH-Streckschwingung. Man findet nur eine geringfügig höhere Intensität der asymmetrischen Schwingung auf der positiv geladenen und der symmetrischen Schwingung auf der negativ geladenen Elektrodenoberfläche. Dies kann ein Hinweis auf eine minimale Umlagerung der Alkylkette in Abhängigkeit von der Oberflächenladung sein, oder auf die Wechselwirkung zwischen den Anionen in der Lösung, die ebenfalls an positiv geladenen Oberflächen adsorbieren, und der Kette. Auf der negativ geladenen Oberfläche entfällt diese Wechselwirkung.

Die absolute Intensität der SERS-Signale steigt in der Reihenfolge neutrale < positive < negative Elektrodenoberfläche. Auf positiv geladenen Oberflächen besteht eine Konkurrenzsituation zwischen dem nichtionischen Tensid und den Anionen des Elektrolyten um Adsorptionsplätze. Daher wird die Oberfläche der Elektrode nicht vollständig mit dem Tensid belegt sein. Viele Tensidmoleküle sind wahrscheinlich auch nur unvollständig über wenige Sauerstoffatome der Ethoxy-Gruppen mit der Oberfläche verbunden, während die Anionen dafür sorgen, daß der Rest des Moleküls in Distanz zum Substrat gehalten wird. Diese Faktoren sind dafür verantwortlich, daß die maximal mögliche Intensität der SERS-Spektren nicht erreicht wird.

Die minimale Intensität der SERS-Signale auf der neutralen Oberfläche ist auf die beginnende Desorption der Anionen zurückzuführen, wodurch vorübergehend auch große Teile der unvollständig gebundenen Tenside mit vom Substrat entfernt werden.

Wird die Oberflächenladung negativ, steigt die absolute Intensität der SERS-Signale der Tenside merklich an, bis bei ca. -1,3 V ein Maximum erreicht wird. Die Schicht der Anionen ist nun nicht mehr vorhanden. Die Tenside können jetzt direkt vollständig auf der Oberfläche adsorbieren. Als zusätzlicher Effekt wird die zunehmende Hydrophobierung der Oberfläche durch Wasserstoffmoleküle mit zunehmender negativer Ladung diskutiert, der die Adsorption der Alkylkette des Tensids zur Folge hat [172]. Massiv tritt dieser Effekt aber erst auf, wenn die Wasserstoffentwicklung auf der Elektrode einsetzt und sich zwischen dem Substrat und dem Adsorbat eine Schicht aus Wasserstoffmolekülen bildet. Da dies aber erst bei Spannungen auftritt, die negativer als -1,6 V sind, kann dieser Effekt hier wahrscheinlich vernachlässigt werden.

Die Signale, die intensiv genug sind, um einer Auswertung zugänglich zu sein, werden alle der hydrophoben Alkylkette zugeordnet. Demnach sollte der hydrophobe Teil des Tensids der Oberfläche am nächsten sein. Im allgemeinen wird jedoch davon ausgegangen, daß Tenside vom Typ Polyethylenglykolalkylether mit den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome fest mit dem Silbersubstrat verbunden sind [172,180] (bzw. beim analogen Adsorptionsprozeß an Quarz über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Sauerstoff des Tensids und den Wasserstoffatomen der OH-Gruppen der Oberfläche [1]).

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist, daß die Signale der hydrophoben Alkylkette die ohnehin schwachen Signale unter Beteiligung der Sauerstoffatome überlagern. Möglicherweise sind die Sauerstoffatome des Tensids durch ihre Bindung mit dem Substrat auch zu stark fixiert, um noch an Schwingungen teilnehmen zu können. Folglich sieht man nur Signale der Kettenschwingungen.

Das würde bedeuten, daß die Tenside zwar mit dem hydrophilen Teil adsorbiert sind, die hydrophobe Alkylkette aber trotzdem sehr nah an der Oberfläche ist. Wahrscheinlich liegt sie mit ihrer gesamten Länge flach in unmittelbarer Nähe des Substrats. Dies könnte auch die geringe Schichtdicke von nur wenigen Ångström auf Quarz erklären, die mit dem Rasterkraftmikroskop ermittelt wird.

Um dieses Verhalten zu erklären, muß man berücksichtigen, daß sich zwischen den Sauerstoffatomen des Tensids kurze Alkylketten ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) befinden, die immer noch einen gewissen hydrophoben Charakter besitzen. Die Sauerstoffatome sind also über ihre freien Elektronenpaare (oder bei der Adsorption an Quarz über Wasserstoffbrückenbindungen) direkt mit der Oberfläche des Substrats verbunden. Die kurze Alkylkette zwischen den Sauerstoffatomen hat dann keine Gelegenheit, sich weit von der Oberfläche zu entfernen. Für den eigentlichen hydrophoben Teil des Tensids, die lange Alkylkette, ist es nun wahrscheinlich energetisch günstiger, ebenfalls in der Nähe der „partiell hydrophobierten“ Oberfläche zu bleiben, statt in die wässrige Phase hineinzuragen. Wie schon in Abbildung 4.32a (Abschnitt 4.1.2.2) dargestellt wurde, kann sich die Alkylkette dabei an die kurzen Ethylenabschnitte benachbart adsorbierter Tenside anlagern. Die Molekülgeometrie läßt es aber ebenfalls zu, daß sich die Alkylkette so verbiegt, daß sie sich an die Ethylengruppen des eigenen Moleküls anlagert.

Ferner dienen die kurzen Ethylenabschnitte zwischen den Sauerstoffatomen nicht nur dazu, den hydrophoben Teil des Tensids in der Nähe der Oberfläche zu halten, sondern

sie beteiligen sich auch selbst an den CH<sub>2</sub>- und CH-Schwingungen, wie dies z.B. in Abbildung 4.38 schon gezeigt wurde.

Eine Bestätigung für die hier aufgestellte Theorie liefert ein Vergleich der beiden kationischen Tenside Alkyltrimethylammoniumbromid (C<sub>n</sub>TAB; CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>N<sup>+</sup>-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br<sup>-</sup>) und Alkylpyridiniumbromid (C<sub>n</sub>PB; CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>N<sup>+</sup>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Br<sup>-</sup>) [178,179]. Die SERS-Signale der Alkylkette zwischen 2800 cm<sup>-1</sup> und 3000 cm<sup>-1</sup> sind bei C<sub>n</sub>PB schwächer als die stärksten Signale der hydrophilen Kopfgruppe, bei C<sub>n</sub>TAB dagegen bedeutend stärker. Das liegt an der Tatsache, daß bei C<sub>n</sub>PB nur die ersten Glieder der Alkylkette in der Nähe der Oberfläche zu finden sind, der große Rest der Kette aber von dem Substrat wegzeigt. Bei C<sub>n</sub>TAB befindet sich die gesamte Kette in der Nähe des Substrats, was die hohe Intensität der Kettensignale relativ zu den Signalen der Kopfgruppe verursacht. Das unterschiedliche Verhalten der Alkylketten der beiden Tenside liegt daran, daß bei C<sub>n</sub>TAB die drei Methylgruppen des Kopfes die Oberfläche hydrophobieren und es dadurch der Kette ermöglichen, in unmittelbarer Nähe des Substrats zu bleiben. Es handelt sich dabei um den gleichen Effekt, der für nicht-ionischen Polyethylenglykolalkylether angenommen wird.

Die Ergebnisse, die mit dem Rasterkraftmikroskop ermittelt werden, können also durch die spektroskopische Methode der oberflächenverstärkten Ramanstreuung bestätigt werden: Polyethylenglykolalkylether adsorbieren an hydrophilen Oberflächen flach, was zu Schichten mit geringer Höhe führt. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten auf negativ geladenen Oberflächen, zu denen auch die Quarzsubstrate zählen, die mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht wurden. Das in dieser Arbeit dokumentierte Verhalten von C12E8 und C16E8 läßt sich auch auf andere Vertreter der Polyethylenglykolalkylether anwenden. So zeigen die SERS-Spektren von Brij-35 (C12E23) die gleichen Veränderungen bezüglich der spannungsabhängigen Verschiebung von Peakpositionen, sowie die gleichen relativen und absoluten Intensitäten der Signale im Bereich zwischen 2800 cm<sup>-1</sup> und 3000 cm<sup>-1</sup> [172].

## **Kapitel 5: Zusammenfassung**

Mit hochauflösenden elektronenmikroskopischen Verfahren ist es nicht möglich, Adsorptionsphänomene an elektrisch nichtleitfähigen Mineralen zu untersuchen. Dies scheitert an den Anforderungen, die an die Probenzubereitung gestellt werden. So ist es notwendig, die Messungen im Vakuum durchzuführen. Außerdem muß eine dünne Schicht eines leitfähigen Materials auf die Probenoberfläche aufgebracht werden. Diese „dünne“ Schicht ist mit einigen Nanometern aber immer noch um ein Vielfaches höher als man es für die Monoschicht eines adsorbierten Tensids oder Silans (ca. 1 nm) erwarten kann. Informationen über Adsorbate werden durch diese Schicht aber vernichtet.

Diese Nachteile haben Rastersondenmikroskope nicht mehr. Mit ihnen ist es möglich, Oberflächen von Proben ohne zusätzliche Behandlung in-situ zu untersuchen. Die Abbildung von Adsorbatstrukturen mit der Rastersondenmikroskopie beschränkte sich bisher jedoch fast ausschließlich auf die Verwendung ideal glatter Substrate. Messungen an Mineralen erfolgten dagegen meist an unbelegten Oberflächen.

Ziel dieser Arbeit war es, die Möglichkeiten und Grenzen zu untersuchen, mit Rastersondenmikroskopen Adsorptionsphänomene auf natürlichen Mineraloberflächen „visuell“ abzubilden. Dazu wurden grundlegende Messungen mit den Methoden der Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie an Graphit, Montmorillonit und verschiedenen SiO<sub>2</sub>-Modifikationen durchgeführt. Als Sorptive wurden Silane und Tenside verwendet. Die Ergebnisse wurden zusätzlich mit der spektroskopischen Methode der oberflächenverstärkten Ramanstreuung überprüft.

Mit der Adsorption von Dekanol auf hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) konnte gezeigt werden, daß es mit dem hier verwendeten Rastertunnelmikroskop prinzipiell möglich ist, die Struktur geordneter Molekülschichten auf glatten Substraten aufzulösen.

Als Vertreter eines natürlichen Substrats wurde mit dem Rastertunnelmikroskop das Tonmineral Montmorillonit untersucht. Um für diese Messungen eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit der Probe zu erhalten, wurde der Montmorillonit entweder in Form kolloidaler Partikel auf ein HOPG-Substrat aufgebracht oder als Pulvermischung mit Graphit zu einem Pressling verarbeitet. In beiden Fällen gelangen gute Aufnahmen,

bei denen sich die Oberflächenstruktur des Tonminerals bis in den atomaren Bereich auflösen ließ.

Die Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop haben ergeben, daß es zwar möglich ist, elektrisch schlecht- oder nichtleitende Materialien zu untersuchen, die auf einem Leiter deponiert oder mit einem gemischt wurden. Die für diese Arbeit aber wichtige Kombination, die Untersuchung der Adsorption von nichtleitfähigen Substanzen auf einem schlechtleitenden Mineral, übersteigt die Leistungsgrenzen dieser Methode.

Bei der Rasterkraftmikroskopie ist die elektrische Leitfähigkeit der Probe nicht notwendig. Daher können Mineraloberflächen direkt, ohne Kombination mit leitfähigen Materialien, untersucht werden. Es wurden Messungen an verschiedenen Quarz- und Cristobalitsanden, sowie an Quarzgut als glattem Modellsubstrat durchgeführt. Ebenfalls wurden verschiedene Betriebsmoden des Rasterkraftmikroskops auf ihre Eignung bei der Untersuchung von Adsorbatstrukturen miteinander verglichen. Die in dieser Arbeit verwendeten Sorptive gehören den Substanzklassen der Silane und der nichtionischen Tenside an.

Der einfache Contact-Mode lieferte bei der Suche nach Adsorbatstrukturen auf natürlichen Oberflächen keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Außerdem birgt diese Methode die ständige Gefahr, daß chemisch nicht fest mit dem Substrat verbundene Adsorbate während der Messung durch die Spitze des Rasterkraftmikroskops von der Oberfläche entfernt werden. Bei weiteren im Contact-Mode durchgeführten Versuchen wurde deshalb Silan als Adsorbat gewählt, da diese Substanzklasse mit Mineralsubstraten, wie Quarz, eine feste chemische Bindung eingeht.

Mit einer Variante des Contact-Modus, der Reibungsmessung, konnten Gebiete auf einer Quarzoberfläche identifiziert werden, die mit Silan belegt sind. Auf belegter und unbelegter Oberfläche wirken beim Rastern der Probe jeweils unterschiedliche Reibungskräfte auf die Spitze. Ein Nachteil des Contact-Modus ist aber, daß die auf die Probe ausgeübten Kräfte so groß sind, daß die Adsorbatschicht zusammengedrückt werden kann und zuverlässige Informationen über ihre Höhe praktisch nicht erhalten werden.

Diese Kräfte werden drastisch reduziert, wenn man den Tapping-Mode<sup>®</sup> verwendet. Versuche mit auf Quarzgut adsorbiertem Silan führten zu dem Ergebnis, daß die Schichthöhe der Länge eines Moleküls entspricht. Daher wird angenommen, daß dieser



Silantyp so adsorbiert, daß die organofunktionelle Gruppe (die Kette) von der Oberfläche wegzeigt.

Ein weiterer Vorteil der stark reduzierten Kräfte ist, daß nun auch problemlos Adsorbate untersucht werden können, die keine chemische Bindung zu dem Substrat aufbauen. Dies zeigte die Versuchsreihe mit nichtionischen Tensiden des Typs Polyethylenglykolalkylether auf Quarzsand. Die Höhe einer Monoschicht beträgt nur wenige Ångström. Daß die geringe Höhe nicht doch auf ein Zusammendrücken der Schicht durch die Spitze oder darauf, daß die Probe an Luft und nicht mehr in wässriger Lösung gemessen wurde, zurückzuführen ist, zeigen zusätzliche Messungen mit der Methode der oberflächenverstärkten Ramanstreuung (SERS-Spektroskopie). Diese Versuche in wässriger Lösung bestätigen das Ergebnis, daß Polyethylenglykolalkylether auf hydrophilen Oberflächen flach, also mit einer Schichtdicke von nur wenigen Ångström, adsorbieren.

Die Ergebnisse der Messungen an Quarz mit der Rasterkraftmikroskopie und an Silber mit der SERS-Spektroskopie sind übertragbar. In beiden Fällen zeigt adsorbierter Polyethylenglykolalkylether die gleiche Geometrie. Die Adsorption an das Substrat erfolgt über die Sauerstoffatome der Polyethylenglykolkette. An Quarz wird dies durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit den OH-Gruppen der Oberfläche erreicht. An Silber treten die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs mit dem Metallsubstrat in Wechselwirkung. Für die hydrophobe Alkylkette des Tensids ist es nun energetisch günstiger, sich an die kurzen, ebenfalls hydrophoben Ethylenabschnitte zwischen den Sauerstoffatomen des Tensids anzulagern, statt sich so weit wie möglich vom hydrophilen Substrat zu entfernen. Dabei erlaubt die Molekülgeometrie, daß sich die Alkylkette eines Tensids sowohl an die Ethylenabschnitte benachbart adsorbierter Tenside anlagert, als auch an den Ethylenabschnitten des eigenen Moleküls.

Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen, daß das Rasterkraftmikroskop, besonders beim Betrieb im Tapping-Mode®, ein zuverlässiges Instrument zur Untersuchung von Adsorbatstrukturen auf natürlichen Oberflächen ist. Es sind sowohl Aussagen über die Gesamtstruktur der Adsorbatschicht möglich, als auch über die Geometrie des einzelnen adsorbierten Moleküls innerhalb der Schicht. Dabei scheint es in der Praxis von keiner großen Bedeutung zu sein, ob sich die Probe noch in Lösung befindet oder an der Luft. Das eröffnet die Möglichkeit, eine Vielzahl neuer Systeme mit dieser Methode zu untersuchen.

**Abkürzungen und Symbole**

|                |  |
|----------------|--|
| a              | Länge  |
| A              | 1. Hamaker-Konstante; 2. Fläche  |
| A174           | Industriell genutztes Silan (Witco)  |
| AFM            | Atomic Force Microscope (Rasterkraftmikroskop)   |
| b              | 1. Breite; 2. Länge  |
| BET            | Brunauer-Emmet-Teller-Oberfläche   |
| c              | Konzentration  |
| C              | 1. Konstante; 2. Kapazität   |
| $C_n$          | Konstante  |
| CCD            | Charge Coupled Devices (Ladungsgekoppelte Anordnungen)   |
| CMC            | Critical Micelle Concentration (Kritische Mizellbildungskonzentration)   |
| CnEm           | Polyethylenglykolalkylether (n: Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette; m: Anzahl der Ethylenoxidgruppen) |
| $C_nPB$        | Alkylpyridiniumbromid  |
| CPC            | Cetylpyridiniumchlorid   |
| $C_nTAB$       | Alkyltrimethylammoniumbromid   |
| d              | 1. Eindringtiefe; 2. Abstand   |
| D              | 1. Apertur; 2. Faktor  |
| DDA            | Deposition, Diffusion, Aggregation   |
| DDDMAB         | Didodecyldimethylammoniumbromid  |
| $d\Omega$      | Raumwinkel   |
| e              | Elementarladung ( $1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Coulomb)  |
| E              | 1. Elektrisches Feld; 2. Extinktion  |
| $E_F$          | Fermienergie   |
| $E_{vdW}$      | van der Waal'sche Wechselwirkungsenergie   |
| $\mathcal{E}$  | Ramanverstärkungsfaktor  |
| f              | Brennweite   |
| F              | Faktor   |
| $F_{Kapillar}$ | Kapillarkraft  |
| $F_{vdW}$      | van der Waals Kraft  |
| FFM            | Friction Force Microscope (Rasterkraftmikroskop zur Messung von Reibungskräften)                                 |
| FT             | Fourier-Transformation   |
| GF31           | Industriell genutztes Silan (Wacker)   |

---

|               |   |
|---------------|---|
| $h$           | Planck'sches Wirkungsquantum  |
| $H$           | Hamiltonoperator  |
| HOPG          | Hochorientierter pyrolytischer Graphit  |
| $I$           | Intensität  |
| $I_T$         | Tunnelstrom   |
| IR            | Infrarot  |
| $l$           | 1. Länge; 2. Schichtdicke   |
| $k$           | Wellenzahl  |
| LFM           | Lateral Force Microscope (Rasterkraftmikroskop zur Messung von Reibungskräften)       |
| $m$           | Masse   |
| MEMO          | Industriell genutztes Silan (Hüls)  |
| MMSPM         | Multimode Scanning Probe Microscope (Multifunktionales Rastersondenmikroskop)         |
| $n^a$         | Adsorbierte Stoffmenge  |
| $N_{ads}$     | Anzahl adsorbierter Moleküle  |
| O             | Oktaederschicht   |
| ORC           | Oxidations-Reduktions-Zyklus  |
| $p$           | Druck   |
| $P_{Laplace}$ | Laplace-Druck   |
| $P$           | Dipolmoment   |
| pzc           | Point of Zero Charge (Punkt, an dem eine Oberfläche elektrische Neutralität erreicht) |
| $Q$           | Parameter   |
| $r$           | Radius  |
| $R$           | 1. Spitzenradius; 2. Feldverstärkungsfaktor   |
| $s$           | Abstand   |
| SCE           | Standard-Kalomel-Elektrode  |
| SERS          | Surface Enhanced Raman Scattering (Oberflächenverstärkte Ramanstreuung)               |
| STM           | Scanning Tunneling Microscope (Rastertunnelmikroskop)                                 |
| $T$           | 1. Temperatur; 2. Tetraederschicht  |
| TO            | Tetraeder-Oktaeder-Schicht  |
| TOT           | Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder-Schicht  |
| $U$           | Spannung  |
| $W_A$         | Austrittsarbeit   |
| $W_F$         | Fermienergie  |

---

|                                 |   |
|---------------------------------|---|
| $W_{\infty}$                    | Nullpotential   |
| $z$                             | Abstand   |
| $\alpha$                        | Polarisierbarkeit   |
| $\chi$                          | Parameter   |
| $\delta$                        | Divergenz   |
| $\partial\sigma/\partial\Omega$ | Differentieller Ramanstreuquerschnitt   |
| $\Delta U_K$                    | Kontaktpotential  |
| $\epsilon_0$                    | Dielektrizitätskonstante  |
| $\epsilon$                      | Dielektrizitätszahl   |
| $\epsilon_v$                    | Proportionalitätsfaktor   |
| $\phi$                          | Austrittsarbeit   |
| $\Phi$                          | 1. Phasendifferenz elektrischer Felder; 2. Spitzenwinkel; 3. Strahlungsintensität |
| $\gamma$                        | Oberflächenspannung   |
| $\Gamma$                        | Linienbreite  |
| $\lambda$                       | Wellenlänge   |
| $\nu$                           | Frequenz  |
| $\rho$                          | Dichte  |
| $\omega$                        | Frequenz  |
| $\xi$                           | Parameter   |
| $\zeta$                         | Parameter   |

Bei Symbolen mit mehrfacher Bedeutung ist darauf geachtet worden, daß die jeweilige Zuordnung eindeutig aus dem Text hervorgeht.

## Literatur

- [1] M.J.Schwuger  
Lehrbuch der Grenzflächenchemie  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1996
- [2] K.Kosswig, H.Stache  
Die Tenside  
Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1993
- [3] D.Skudelny  
*Kunststoffe*, **77(11)**, 1153, (1987)
- [4] DYNASYLAN® - Anwendungen von organofunktionellen Silanen  
Information der Hüls AG, Marl, 1992
- [5] B.Fabry  
*Chemie in unserer Zeit*, **25(4)**, 214, (1991)
- [6] J.McEvoy, W.Giger  
*Naturwissenschaften*, **72**, 429, (1985)
- [7] P.A.Gilbert, H.H.Kleiser  
*Tenside Surfactants Detergents*, **25(2)**, 128, (1988)
- [8] G.Täuber  
*Tenside Surfactants Detergents*, **25(2)**, 134, (1988)
- [9] G.Kuhnt, K.Knief  
Ökologisches Verhalten von Tensiden in Böden  
Regionale Umweltanalyse und -planung im Auftrage des Umweltbundesamtes, Kiel, 1991
- [10] F.Malz  
*Tenside Surfactants Detergents*, **28(6)**, 482, (1991)
- [11] E.Klumpp, B.D.Struck, M.J.Schwuger  
*Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **40(4)**, 428, (1992)
- [12] J.Ackermann, V.Damrath  
*Chemie in unserer Zeit*, **23(3)**, 86, (1989)
- [13] D.Skudelny  
*Kunststoffe*, **68(2)**, 65, (1978)
- [14] W.Grass, F.A.Hofmann, H.D.Merzbach  
*Phänomen Farbe*, **9(10)**, (1989)
- [15] F.Hofmann, H.D.Merzbach  
*Coating*, **9**, (1990)
- [16] R.Schliebs, J.Ackermann  
*Chemie in unserer Zeit*, **21(4)**, 121, (1987)

- 
- [17] B.Drake, C.B.Prater, A.L.Weisenhorn, S.A.C.Gould, T.R.Albrecht, C.F.Quate, D.S.Cannell, H.G.Hansma, P.K.Hansma  
*Science*, **243**, 1586, (1989)
- [18] P.E.Smith, H.Hörber, C.Gerber, G.Binnig  
*Science*, **245**, 43, (1989)
- [19] P.Sautet, C.Joachim  
*Surface Science*, **271**, 387, (1992)
- [20] C.Zhu, J.Shen, Z.Ma, S.Pang, A.Wang, K.Hu  
*Vacuum*, **43**(11), 1111, (1992)
- [21] Z.Q.Xue, W.M.Liu, X.Y.Zhao, H.J.Gao, C.Zhu, Z.Ma, S.Pang  
*Vacuum*, **43**(11), 1119, (1992)
- [22] L.Andersohn, U.Köhler  
*Surface Science*, **284**, 77, (1993)
- [23] S.Manne, H.E.Gaub  
*Science*, **270**, 1480, (1995)
- [24] G.Chiarello, R.Barberi, A.Amoddeo, L.S.Caputi, E.Colavita  
*Applied Surface Science*, **99**, 15, (1996)
- [25] J.M.Berquier, F.Creuzet, J.M.Grimal  
*Langmuir*, **12**(2), 597, (1996)
- [26] L.E.C. van de Leemput, H. van Kampen  
*Rep. Prog. Phys.*, **55**, 1165, (1992)
- [27] A.L. de Lozanne  
Scanning Tunneling Microscopy  
Physical Methods of Chemistry Series, Vol. IX A, 141  
Ed.: B.W.Rossiter, R.C.Baetzold  
John Wiley & Sons, Inc., 1993
- [28] G.Binnig, H.Rohrer  
*Helvetica Physica Acta*, **55**, 726, (1982)
- [29] G.Binnig, H.Rohrer  
*Surface Science*, **126**, 236, (1983)
- [30] L.D.Landau, E.M.Lifschitz  
Lehrbuch der Theoretischen Physik III (Quantenmechanik)  
Akademie Verlag, Berlin, 1988
- [31] H.Lindner  
Grundriß der Festkörperphysik  
VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1978
- [32] C.Hamann, M.Hietschold  
Raster-Tunnel-Mikroskopie  
Akademie Verlag, Berlin, 1991



- 
- [33] G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber, E.Weibel  
*Appl. Phys. Lett.*, **40(2)**, 178, (1982)
- [34] G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber, E.Weibel  
*Physical Review Letters*, **50(2)**, 120, (1983)
- [35] Ch.Weissmantel, C.Hamann  
Grundlagen der Festkörperphysik  
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1981
- [36] G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber, E.Weibel  
*Physical Review Letters*, **49(1)**, 57, (1982)
- [37] A.Bryant, D.P.E.Smith, C.F.Quate  
*Appl. Phys. Lett.*, **48**, 832, (1986)
- [38] P.K.Hansma, J.Tersoff  
*J. Appl. Phys.*, **61(2)**, R1, (1987)
- [39] R.Nicolaides, Y.Liang, W.E.Packard, Z.W.Fu, H.A.Blackstead, K.K.Chin, J.D.Dow, J.K.Furdyna, W.M.Hu, R.C.Jaklevic, W.J.Kaiser, A.R.Pelton, M.V.Zeller, J.Bellina Jr.  
*J. Vac. Sci. Technol. A*, **6(2)**, 445, (1988)
- [40] A.Cricenti, S.Selci, R.Generosi, E.Gori, G.Chiarotti  
*Solid State Communications*, **70(9)**, 897, (1989)
- [41] L.A.Nagahara, T.Thundat, S.M.Lindsay  
*Rev. Sci. Instrum.*, **60(10)**, 3128, (1989)
- [42] G.Binnig, C.F.Quate, C.Gerber  
*Physical Review Letters*, **56(9)**, 930, (1986)
- [43] D.Rugar, P.Hansma  
*Physics Today*, **43(10)**, 23, (1990)
- [44] E.Meyer  
*Progress in Surface Science*, **41**, 3, (1992)
- [45] F.O.Goodman, N.Garcia  
*Physical Review B*, **43(6)**, 4728, (1991)
- [46] P.A.Maurice  
*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **107**, 57, (1996)
- [47] A.L.Weisenhorn, P.K.Hansma, T.R.Albrecht, C.F.Quate  
*Appl. Phys. Lett.*, **54(26)**, 2651, (1989)
- [48] G.A.Parks  
*Chem. Rev.*, **65**, 177, (1965)
- [49] E.Meyer, H.Heinzelmann, P.Grütter, T.Jung, T.Weisskopf, H.R.Hidber, R.Lapka, H.Rudin, H.J.Güntherodt  
*Journal of Microscopy*, **152(1)**, 269, (1988)

- 
- [50] T.Göddenhenrich, H.Lemke, U.Hartmann, C.Heiden  
*J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**(1), 383, (1990)
- [51] G.L.Miller, E.R.Wagner, T.Sleator  
*Rev. Sci. Instrum.*, **61**(4), 1267, (1990)
- [52] G.Neubauer, S.R.Cohen, G.M.McClelland, D.Horne, C.M.Mate  
*Rev. Sci. Instrum.*, **61**(9), 2296, (1990)
- [53] Y.Martin, C.C.Williams, H.K.Wickramasinghe  
*J. Appl. Phys.*, **61**(10), 4723, (1987)
- [54] R.Erlandsson, G.M.McClelland, C.M.Mate, S.Chiang  
*J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**(2), 266, (1988)
- [55] G.Meyer, N.M.Amer  
*Appl. Phys. Lett.*, **53**(12), 1045, (1988)
- [56] S.Alexander, L.Hellemans, O.Marti, J.Schneir, V.Elings, P.K.Hansma, M.Longmire, J.Gurley  
*J. Appl. Phys.*, **65**(1), 164, (1989)
- [57] G.Meyer, N.M.Amer  
*Appl. Phys. Lett.*, **57**(20), 2089, (1990)
- [58] R.J.Warmack, X.Y.Zheng, T.Thundat, D.P.Allison  
*Rev. Sci. Instrum.*, **65**(2), 394, (1994)
- [59] R.M.Overney, E.Meyer, J.Frommer, D.Brodbeck, R.Lüthi, L.Howald, H.J.Güntherodt, M.Fujihira, H.Takano, Y.Gotoh  
*Nature*, **359**, 133, (1992)
- [60] E.Delawski, B.A.Parkinson  
*J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1661, (1992)
- [61] Q.Zhong, D.Inniss, K.Kjoller, V.B.Elings  
*Surface Science Letters*, **290**, L688, (1993)
- [62] F.Ohnesorge, G.Binnig  
*Science*, **260**, 1451, (1993)
- [63] K.D.Kepler, A.A.Gewirth  
*Surface Science*, **303**, 101, (1994)
- [64] D.Keller, D.Deputy, A.Alduino, K.Luo  
*Ultramicroscopy*, **42-44**, 1481, (1992)
- [65] H.Kado, K.Yokoyama, T.Tohda  
*Ultramicroscopy*, **42-44**, 1659, (1992)
- [66] C.Weißmantel, R.Lenk, W.Forker, D.Linke (Hrg.)  
Kleine Enzyklopädie: Struktur der Materie  
VEB Bibliographisches Institut, Leipzig, 1982

- 
- [67] F.Engelke  
Aufbau der Moleküle  
B.G.Teubner, Stuttgart, 1985
- [68] R.Demuth  
Grundlagen der Spektroskopie  
Diesterweg-Salle, Frankfurt a.M., 1977
- [69] R.L.Garrell  
*Analytical Chemistry*, **61(6)**, 401A, (1989)
- [70] K.Kneipp  
*Experimentelle Technik der Physik*, **38(1)**, 3, (1990)
- [71] A.Otto  
*Applications of Surface Science*, **6**, 309, (1980)
- [72] H.Ueba, S.Ichimura, H.Yamada  
*Surface Science*, **119**, 433, (1982)
- [73] R.K.Chang  
*Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91**, 296, (1987)
- [74] A.Otto  
*Journal of Raman Spectroscopy*, **22**, 743, (1991)
- [75] A.Otto, I.Mrozek, H.Grabhorn, W.Akemann  
*J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 1143, (1992)
- [76] H.Seki  
*Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **39**, 289, (1986)
- [77] E.J.Zeman, G.C.Schatz  
*J. Phys. Chem.*, **91**, 634, (1987)
- [78] M.Fleischmann, P.J.Hendra, A.J.McQuillan  
*Chemical Physics Letters*, **26(2)**, 163, (1974)
- [79] J.Gersten, A.Nitzan  
*J. Chem. Phys.*, **73(7)**, 3023, (1980)
- [80] F.J.García-Vidal, J.B.Pendry  
*Physical Review Letters*, **77(6)**, 1163, (1996)
- [81] A.Otto, J.Billmann, J.Eickmans, U.Ertürk, C.Pettenkofer  
*Surface Science*, **138**, 319, (1984)
- [82] A.Otto, T.Bornemann, Ü.Ertürk, I.Mrozek, C.Pettenkofer  
*Surface Science*, **210**, 363, (1989)
- [83] H.Nakai, H.Nakatsuji  
*J. Chem. Phys.*, **103(6)**, 2286, (1995)

- 
- [84] A.Campion, J.E.Ivanecky III, C.M.Child, M.Foster  
*J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11807, (1995)
- [85] H.Raether  
Surface Plasmons  
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1988
- [86] M.Henzler, W.Göpel  
Oberflächenphysik des Festkörpers  
Teubner, Stuttgart, 1991
- [87] M.Karplus, R.N.Porter  
Atoms and Molecules  
W.A.Benjamin, Menlo Park, 1970
- [88] S.L.McCall, P.M.Platzman, P.A.Wolff  
*Phys. Lett.*, **77A**, 381, (1980)
- [89] T.M.Cotton, R.H.Uphaus, D.J.Möbius  
*J. Phys. Chem.*, **90**, 6071, (1986)
- [90] J.A.Creighton  
*Surface Science*, **124**, 209, (1983)
- [91] D.Myers  
Surfactant Science and Technology  
VCH Publishers, New York, 1988
- [92] D.Myers  
Surfaces, Interfaces and Colloids  
VCH Publishers, New York, 1990
- [93] R.Nagarajan, E.Ruckenstein  
*Langmuir*, **7**, 2934, (1991)
- [94] C.H.Giles, T.H.MacEwan, S.N.Nakhwa, D.Smith  
*J. Chem. Soc.*, 3973, (1960)
- [95] E.P.Plueddemann  
Silane Coupling Agents  
Plenum Press, New York, 1982
- [96] N.L.Allinger, M.P.Cava, D.C.de Jongh, C.R.Johnson, N.A.Lebel, C.L.Stevens  
Organische Chemie  
Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1980
- [97] J.Falbe, M.Regitz (Hrg.)  
Römpf Chemie Lexikon  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1989-1992
- [98] R.Rykart  
Quarz-Monographie  
Ott Verlag, Thun, 1995

- 
- [99] W.Schumann  
Steine und Mineralien  
BLV Verlagsgesellschaft, München, 1975
- [100] H.Kuchling  
Taschenbuch der Physik  
Verlag Harri Deutsch, Thun, 1984
- [101] P.Bennett, D.I.Siegel  
*Nature*, **326**, 684, (1987)
- [102] J.Schott, E.H.Oelkers  
*Pure and Applied Chemistry*, **67(6)**, 903, (1995)
- [103] D.Heim  
Tone und Tonminerale  
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1990
- [104] B.Velde  
Introduction to Clay Minerals  
Chapman & Hall, London, 1992
- [105] K.Jasmund, G.Lagaly  
Tonminerale und Tone  
Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1993
- [106] G.Millot  
*Spektrum der Wissenschaft*, **65**, (06/1979)
- [107] U.Hofmann  
*Angew. Chem.*, **80(18)**, 736, (1968)
- [108] J.González-Blanco  
Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1995
- [109] C.E.Mortimer  
Chemie  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1983
- [110] A.F.Hollemann, E.Wiberg  
Lehrbuch der Anorganischen Chemie  
Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1985
- [111] K.Knorr  
*Physics Reports*, **214(2)**, 113, (1992)
- [112] K.Besocke  
*Surface Science*, **181**, 145, (1987)
- [113] K.Besocke  
Jahresbericht 1987/88 (Kernforschungsanlage Jülich GmbH), 23
- [114] J.Frohn, J.F.Wolf, K.Besocke, M.Teske  
*Rev. Sci. Instrum.*, **60(6)**, 1200, (1989)

- 
- [115] NanoScope® III Multimode Scanning Probe Microscope  
Instruction Manual, Digital Instruments, Santa Barbara, 1993
- [116] MOLE® S 3000 Raman System  
Instruction Manual, ISA/Jobin Yvon, Longjumeau cedex
- [117] F.K.Kneubühl, M.W.Sigrist  
Laser  
B.G.Teubner, Stuttgart, 1989
- [118] H.Neumeister, L.Fürst, R.Flucht, V.D.Nguyen  
*ULTRAPURE WATER®*, **13**(7), 60, (1996)
- [119] H.Neumeister, R.Flucht, L.Fürst, H.M.Verbeek  
*Chemie Ingenieur Technik*, **69**(9), 1288, (1997)
- [120] K.László et al.  
Publikation in Vorbereitung
- [121] R.Sonnenfeld, B.C.Schardt  
*Appl. Phys. Lett.*, **49**(18), 1172, (1986)
- [122] M.P.Green, M.Richter, X.Xing, D.Scherson, K.J.Hanson, P.N.Ross, R.Carr, I.Lindau  
*Journal of Microscopy*, **152**(3), 823, (1988)
- [123] M.P.Green, K.J.Hanson, D.A.Scherson, X.Xing, M.Richter, P.N.Ross, R.Carr, I.Lindau  
*The Journal of Physical Chemistry*, **93**(6), 2181, (1989)
- [124] E.Ganz, K.Sattler, J.Clark  
*Surface Science*, **219**, 33, (1989)
- [125] J.Shen, C.Zhu, Z.Ma, S.Pang, Z.Xue  
*Applied Surface Science*, **60/61**, 648, (1992)
- [126] Z.Ma, C.Zhu, J.Shen, S.Pang, Z.Xue  
*Vacuum*, **43**(11), 1115, (1992)
- [127] J.K.Gimzewski, E.Stoll, R.R.Schlittler  
*Surface Science*, **181**, 267, (1987)
- [128] H.Fuchs, W.Schrepp, H.Rohrer  
*Surface Science*, **181**, 391, (1987)
- [129] J.Y.Fang, Z.H.Lu, L.Wang, Y.Wei  
*Physics Letters A*, **166**, 373, (1992)
- [130] J.Frommer  
*Angew. Chem.*, **104**, 1325, (1992)
- [131] G.C.McGonigal, R.H.Bernhardt, Y.H.Yeo, D.J.Thomson  
*J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**(2), 1107, (1991)
- [132] W.M.Heckl, F.Ohnesorge, G.Binnig, M.Specht, M.Hashmi  
*J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**(2), 1072, (1991)



- 
- [133] H.Permana, S.Lee, K.Y.S.Ng  
*J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**(5), 2297, (1992)
- [134] C.M.Eggleson, M.F.Hochella  
*Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 1511, (1990)
- [135] C.M.Eggleson, M.F.Hochella  
*American Mineralogist*, **77**, 221, (1992)
- [136] D.Siebert, W.Stocker  
*physica status solidi (a)*, **134**, K17, (1992)
- [137] R.Wiesendanger, I.V.Shvets, D.Bürgler, G.Tarrach, H.J.Güntherodt, J.M.D.Coey, S.Gräser  
*Science*, **255**, 583, (1992)
- [138] H.Lindgreen, J.Garnaes, F.Besenbacher, E.Laegsgaard, I.Steensgaard  
*Clay Minerals*, **27**, 331, (1992)
- [139] Z.Zhang, M.M.Lerner, V.J.Marty, P.R.Watson  
*Langmuir*, **8**, 369, (1992)
- [140] P.Gerthsen, E.Kauer, H.G.Reik  
Halbleitung einiger Übergangsmetalloxide im Polaronenbild  
Festkörperprobleme V  
Ed.: F.Sauter  
Vieweg, Braunschweig, 1966
- [141] K.H.Hellwege  
Einführung in die Festkörperphysik  
Springer-Verlag, 1988
- [142] A.T.Davidson, A.D.Yoffe  
*physica status solidi*, **30**, 741, (1968)
- [143] I.G.Austin, N.F.Mott  
*Advances in Physics*, **18**, 41, (1969)
- [144] G.H.Faye  
*The Canadian Mineralogist*, **9**, 403, (1968)
- [145] J.P.Crine, A.Friedmann, M.R.Wertheimer, A.Yelon  
*Can. J. Phys.*, **55**, 270, (1977)
- [146] M.Meunier, J.F.Currie, M.R.Wertheimer, A.Yelon  
*J. Appl. Phys.*, **54**(2), 898, (1983)
- [147] Analysenbericht  
Zentralabteilung für Chemische Analysen  
der Kernforschungsanlage Jülich GmbH (1990)
- [148] P.R.Gatz, O.F.Hagena  
Wissenschaftlicher Bericht FZKA 5800  
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH (1996)

- 
- [149] G.Friedbacher, P.K.Hansma, E.Ramli, G.D.Stucky  
*Science*, **253**, 1261, (1991)
- [150] S.Gauthier, J.P.Aimé, T.Bouhacina, A.J.Attias, B.Desbat  
*Langmuir*, **12**, 5126, (1996)
- [151] X.Xiao, J.Hu, D.H.Charych, M.Salmeron  
*Langmuir*, **12**, 235, (1996)
- [152] K.Bierbaum, M.Grunze, A.A.Baski, L.F.Chi, W.Schrepp, H.Fuchs  
*Langmuir*, **11**, 2143, (1995)
- [153] J.V.Davidovits, V.Pho, P.Silberzan, M.Goldmann  
*Surface Science*, **352-354**, 369, (1996)
- [154] D.W.Britt, V.Hlady  
*Journal of Colloid and Interface Science*, **178**, 775, (1996)
- [155] I.Fujiwara, T.Kamei, J.Seto  
*Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 4932, (1995)
- [156] P.Jensen, A.L.Barabási, H.Larralde, S.Havlin, H.E.Stanley  
*Physical Review B*, **50**, 15316, (1994)
- [157] P.Jensen, A.L.Barabási, H.Larralde, S.Havlin, H.E.Stanley  
*Physical Review E*, **50**, 618, (1994)
- [158] P.Silberzan, L.Léger, D.Ausserre, J.J.Benattar  
*Langmuir*, **7**, 1647, (1991)
- [159] J.B.Brzoska, I.Ben Azouz, F.Rondelez  
*Langmuir*, **10**, 4367, (1994)
- [160] A.N.Parikh, D.L.Allara, I.Ben Azouz, F.Rondelez  
*J. Phys. Chem.*, **98**, 7577, (1994)
- [161] C.P.Tripp, M.L.Hair  
*Langmuir*, **8**, 1120, (1992)
- [162] G.A.Carson, S.Granick  
*J. Mater. Res.*, **5**, 1745, (1990)
- [163] T.J.Horr, J.Ralston, R.S.C.Smart  
*Colloids and Surfaces*, **63**, 21, (1992)
- [164] T.J.Horr, J.Ralston, R.S.C.Smart  
*Colloids and Surfaces*, **64**, 67, (1992)
- [165] T.J.Horr, J.Ralston, R.S.C.Smart  
*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **92**, 277, (1994)
- [166] E.ten Grotenhuis, J.C.van Miltenburg, J.P.van der Eerden  
*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **105**, 309, (1995)

- 
- [167] S.Manne, J.P.Cleveland, H.E.Gaub, G.D.Stucky, P.K.Hansma  
*Langmuir*, **10**, 4409, (1994)
- [168] S.Nishimura, P.J.Scales, S.R.Biggs, T.W.Healy  
*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **103**, 289, (1995)
- [169] T.L.Porter, M.P.Eastman, M.E.Hagerman, J.L.Attuso, E.D.Bain  
*J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**(3), 1488, (1996)
- [170] T.Gesang, R.Höper, S.Dieckhoff, A.Hartwig, W.Possart, O.D.Hennemann  
*Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **353**, 419, (1995)
- [171] D.Heil, G.Sposito  
*Soil Sci. Soc. Am. J.*, **59**, 266, (1995)
- [172] S.Sun, R.L.Birke, J.R.Lombardi  
*The Journal of Physical Chemistry*, **94**(5), 2005, (1990)
- [173] Gaussian 94, Revision A  
Gaussian, Inc., Pittsburgh, 1992
- [174] P.Matejka, B.Vlcková, J.Vohlidal, P.Pancoska, V.Baumruk  
*The Journal of Physical Chemistry*, **96**(3), 1361, (1992)
- [175] M.Fang, T.Huang, T.Gu, Y.Mo, Z.Wang, X.Li  
*Spectrochimica Acta*, **49A**(7), 1009, (1993)
- [176] C.J.Sandroff, S.Garoff, K.P.Leung  
*Chemical Physics Letters*, **96**(5), 547, (1983)
- [177] W.Knoll, M.R.Philpott, W.G.Golden  
*J. Chem. Phys.*, **77**(1), 219, (1982)
- [178] E.Koglin, A.Tarazona, S.Kreisig, M.J.Schwuger  
*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **123-124**, 523, (1997)
- [179] A.Tarazona, S.Kreisig, E.Koglin, M.J.Schwuger  
*Progr Colloid Polym Sci*, **103**, 181, (1997)
- [180] G.Mengoli, M.M.Musiani, B.Pelli, M.Fleischmann, I.R.Hill  
*Electrochimica Acta*, **28**(12), 1733, (1983)

## **Danksagung**

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. M. J. Schwuger, danke ich herzlichst für sein Interesse, sowie die Förderung und Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. A. Otto vom Institut für Physik der kondensierten Materie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf möchte ich für die Übernahme des Koreferats danken.

Herrn Dr. H.-D. Narres und Herrn Dr. E. Koglin danke ich für die Diskussionen und Anregungen zu meiner Arbeit.

Herrn Dr. N. Fenten von der Quarzwerke GmbH (Frechen) gilt mein Dank für die hervorragende Zusammenarbeit auf dem Gebiet der unbehandelten und silanisierten Siliziumdioxidproben.

Frau Dr. K. László vom Department für Physikalische Chemie der Technischen Universität Budapest (Ungarn) möchte ich für die exzellente Unterstützung auf dem Gebiet der oberflächenmodifizierten Sande danken.

Herrn Dipl.-Ing. P. Klahre danke ich für die BET-Messungen der Sandproben.

Frau C. Doppelfeld möchte ich für die Aufnahme der FT-Ramanspektren danken.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der „SERS/AFM“-Gruppe gilt mein Dank für das sehr gute Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Angewandte Physikalische Chemie (ICG-7) der Forschungszentrum Jülich GmbH danke ich für ihre Kollegialität und die Unterstützung meiner Dissertationsarbeit.



Forschungszentrum Jülich



Jül-3639  
Februar 1999  
ISSN 0944-2952